Das Suberin und seine Säuren

Inaugural-Dissertation

der hohen philosophischen Fakultät II
der Universität Bern

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von
Guido Sonderegger
aus Heiden

Bern
Buchdruckerei Hans Schenk
1929

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. J. TAMBOR angenommen.

Bern, den 2. Mai 1929.

Der Dekan:
Prof. **H. Greinacher.**

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Berichtigung

zur

Dissertation Guido Sonderegger

Das Suberin und seine Säuren

Berichtigungen:

lies:	p.	9,	6. Zeile	v. o.	Kohlehydrat
„	„	14,	6. „	v. u.	Stunde
„	„	17,	4. „	v. u.	Quercus
„	„	21,	3. „	v. o.	$C_{12}H_{24}O_{10}$ —
„	„	22,	1. „	v. u.	[2])
„	„	36,	9. „	v. u.	F statt F. X.
„	„	40,	2. „	v. u.	gewonnen
„	„	44,	17. „	v. o.	(F_4) statt (F_{22})
„	„	44,	18. „	v. o.	(F_3) statt (F_{21})
„	„	44,	5. „	v. u.	F_4 statt F_{22}
„	„	46,	6. „	v. o.	Phloionsäure-methylester
„	„	47,	12. „	v. u.	Katalysator
„	„	47,	10. „	v. u.	mussten
„	„	49,	13. „	v. u.	sie statt die
„	„	51,	11. „	v. u.	Phloionsäure
„	„	52,	9. „	v. u.	d. Anm. Phloionsäure

Meinen lieben Eltern

Vorliegende Arbeit wurde im Institut für organische Chemie der Universität Bern unter der Leitung von Herrn Professor Dr. F. Zetzsche ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinen hochverehrten Lehrern,

Herrn Prof. Dr. J. Tambor und Herrn Prof. Dr. F. Zetzsche,

an dieser Stelle meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen für das freundliche Entgegenkommen und das rege Interesse, das sie meinen Studien und besonders der Ausführung dieser Arbeit zuteil werden liessen.

Der Kork, die Rinde von Quercus Suber, ist als ein durch verschiedene, besondere Eigenschaften ausgezeichneter und deshalb in der Technik geschätzter Körper schon früh Gegenstand eingehender, chemischer Untersuchungen gewesen. Erst in neuester Zeit jedoch liess sich ein klares Bild über seinen Aufbau gewinnen, während die chemische Beschaffenheit der einzelnen Bestandteile auch heute noch nicht völlig aufgeklärt ist. Der Zweck dieser Arbeit ist, die einzelnen Komponenten des Korkes, die seine besondern Eigenschaften bedingen, näher zu bestimmen und dadurch die chemische Natur der Korkrinde aufzuklären, soweit dies durch geeignete Abbaureaktionen und sorgfältige Reinigungsmethoden möglich ist.

Die ersten, erfolgreichen Versuche, den Kork in seine Bestandteile zu zerlegen, fallen in das Jahr 1815, als Chevreul[1]) und in der folgenden Zeit auch andere Forscher[2]) ihm durch Behandeln mit kochendem Wasser, zum Teil unter Druck, organische und stickstoffhaltige Verbindungen, Farbstoffe und Gallussäure entzogen und durch Extraktion mit indifferenten Lösungsmitteln bis 10% Glyceride und kleine Mengen hochmolekularer Alkohole, Friedelin $C_{43}H_{70}O_2$, FP. 263° und Cerin $C_{27}H_{44}O_2$, FP. 234°, erhielten. Auch wurden geringe Mengen aromatischer Substanzen, Vanillin und Coniferin, gefunden.[3])

Alle diese leicht isolierbaren Körper bilden jedoch nur einen kleinen Prozentsatz des Korkes und keineswegs die Grundlage seiner spezifischen Eigenschaften. Die eigentliche Kork-

---

[1]) Chevreul, Ann. de Chim. **96**, 141 (1815).

[2]) Boussingault, C. R. **2**, 77 (1836)
Döpping, A. **45**, 286 (1843).
Kügler, B. **17**, Ref. 213 (1884)
Istrati und Ostrogowitch, C. R. **128**, 1581 (1884).

[3]) Kügler, B. **17**, Ref. 213 (1884).
Thoms, Pharm. Centr. **4**, 39, 699 (1898).

substanz ist unlöslich in Wasser und in organischen Lösungsmitteln und wurde von Chevreul mit dem Namen Suberin bezeichnet. Dieses setzt sich zusammen aus einem Gemisch von Fettsäuren, wie die spätern Ausführungen zeigen. Für die weitern Untersuchungen wurde daher ein Kork als Ausgangsmaterial verwendet, der mit Wasser ausgekocht und mit Lösungsmitteln extrahiert worden war, und der in Uebereinstimmung mit frühern Arbeiten als Reinkork bezeichnet wird[1]), Rohkork ist der mit Wasser ausgekochte, meist auch etwas gebleichte Kork, wie er technisch verwendet wird, und Naturkork der direkt von der Eiche gewonnene.

[1]) Fritz Zetzsche und Gustav Rosenthal, Helv. Vol. X 347 (1927).

Der Cellulosegehalt des Korkes.

Wie weit Cellulose am Aufbau des Korkes beteiligt ist, war lange eine umstrittene Frage. Während Chevreul[1]), Döpping[2]) u. a. Cellulose in wechselnden Mengen, Kügler[3]) sogar 22 % nachgewiesen haben wollen, verneinen Mulder[4]) und van Wisselingh[5]) deren Vorkommen. P. Karrer[6]) gelang es, dem Kork das Kohlenhydrat durch Essigsäureanhydrid und wasserfreies Zinkchlorid zu entziehen. Der Acetylkörper wurde nach Ost und Madsen[7]) der Acetolyse unterworfen, und so äusserst geringe Mengen Octacetyl-cellobiose in kristallisierter Form erhalten. Dem Beispiele von P. Karrer, H. Peyer und Z. Zega[8]) folgend, isolierten Fritz Zetzsche und Gustav Rosenthal[9]) ebenfalls Cellulose. Sie verwendeten dazu den sog. Oxydkork, der sich durch Vorbehandlung mit Wasserstoffsuperoxyd-Eisessiglösung durch besondere Reinheit auszeichnet, erhielten aber ganz andere Werte. Schon P. Karrer und Mitarbeiter haben bemerkt, dass bei der Acetylierung ihres Reinkorkes kleine Mengen Fettsäuren abgespaltet werden, glaubten jedoch, diese Mengen vernachlässigen zu können, da durch längere Behandlung des Korkes mit Lösungsmitteln stets kleine Mengen Fettsäuren in Lösung gehen.

Das Suberin scheint jedoch bei der Behandlung mit dem Acetylierungsmittel einem acetolytischen Abbau zu unterliegen, der sich nur etwas langsamer als die Acetylierung der Polysaccharide vollzieht. Unter welchen Bedingungen er sich vollzieht und wie weit er getrieben werden kann, haben die folgenden Versuche gezeigt.[10])

---

[1]) Chevreul, l. c.
[2]) Döpping, l. c.
[3]) Kügler, l. c.
[4]) Mulder, Physiol. Ch. 1844, 507.
[5]) van Wisselingh, Arch. Néderland **12**, I (1888) 26, 305 (1843).
[6]) P. Karrer und J. Peyer, Helv. **5**, 856 (1923).
[7]) Madsen, Diss. Hannover (1917).
[8]) P. Karrer, l. c. Zega, Diss. Zürich (1924)
[9]) Fritz Zetzsche, l. c.
[10]) Helv. Vol. X. 361 (1927).

5 g trockener Oxydkork wurden eine Stunde mit 100 cm^3 Essigsäureanhydrid, in dem 6 gr. wasserfreies Zinkchlorid gelöst waren, bei 100° unter häufigem Umschwenken erhitzt, wobei sich die Flüssigkeit dunkelrot färbte. Der Kolbeninhalt wurde durch einen Glas-Goochtiegel filtriert, und der Rückstand A noch zweimal gleich behandelt. Nach der dritten Filtration wurde erst mit 50 cm^3 warmen Anhydrid, dann mit 100 cm^3 Eisessig gewaschen. Die Filtrate wurden durch Eingiessen in je 1,5 Liter Wasser zersetzt, über Nacht stehen gelassen, filtriert, ausgewaschen und nach längerem Aufbewahren über Phosphorpentoxyd gewogen.

Der Niederschlag des Filtrates				I	betrug:	1,15 g
„	„	„	„	II	„ :	0,52 g
„	„	„	„	III	„ :	0,05 g

Zusammen wurden 1,72 g eines rötlichen Rückstandes B erhalten, der mit absolutem Alkohol ausgekocht, 0,80 g leicht rötlicher Acetyl-cellulose = 7,8 % Cellulose hinterliess, während durch Verdampfen des Alkohols 0.97 g eines rötlichen Fettes erhalten wurden.

Der Rückstand A wurde über Nacht in 1 Liter Wasser stehen gelassen, nach dem Waschen mit Wasser mit 200 cm^3 absolutem Alkohol, der nur Spuren löst, ausgekocht und bei 100° getrocknet. Sein Gewicht betrug 4,20 g. Er war von dunkelgelber Farbe. Die Acetylbestimmung ergab 15,8 %, die mit der Gewichtsvermehrung von 18,4 % unter Berücksichtigung des Cellulosegehaltes gut übereinstimmt. Beachtenswert erscheint, dass nach Abrechnung des Cellulosegehaltes, infolge der gegen die vorhergehenden Versuche höheren Temperatur und längeren Einwirkungsdauer, nicht nur ein erheblicher Abbau von 21 % eingetreten ist, sondern dass dieser auch nicht weiter fortgesetzt werden kann.

Diese und einige weitere Acetylierungen, die unter fast gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, sind in ihren Resultaten im folgenden zusammengestellt:

	Temp.	g angew. Subst.	A g u. % lösl. Anteil	B. g u. % unlösl. Anteil	Summe A + B	Erhalt. g Acetylcellulose = % Cellulose	Acetylgehalt % von B	Dauer u. Anzahl der Extraktionen mit Acetanhydrid + $ZnCl_2$
1	50—55	6,9936	0,2614 =3,7	7,1316 = 102	105,7	0,1158 = 0,9	11,2	dreimal je 30 Min. = 1½ St.
2	65—70	3,5000	0,3726 = 10,6	3,8100 = 108.8	119,4	0,2366 = 3,8	16,5	fünfmal je 20 Min. = 1¾ St.
3	94—98	7,3966	1.7108 = 23,1	6,6136 = 89,4	112,5	0,5650 = 3,9		zweimal je 1 St. = 2 St.
4	105—110	5,00	1,72 = 34,4	4,20 = 84,0	118,4	0,80 = 7,8	16,8	dreimal je 1 St. = 3 St.
5	118	5.8432	0,1202 = 1,7	6,0662 = 104.0	105,7	—	17,5	6 St. ohne Zinkchlorid

Um sicher zu sein, dass der hohe Acetylgehalt nicht durch Absorption von Essigsäure bezw. durch die Bildung gemischter Anhydride aus Korkfettsäuren und Essigsäure vorgetäuscht wird, wurden in den Versuchen 1, 3, 4, 5 die Korkrückstände nach dem Auswachen mit Wasser noch über Nacht in 5%iger Natriumbicarbonatlösung stehen gelassen, dann gründlich mit Wasser, mit 1% Salzsäure und wieder mit Wasser gewaschen, um bei 100° getrocknet und gewogen zu werden. Die Farbe der acetylierten Korkrückstände — *Acetylkorke* — war bei den Versuchen 3 - 5 dunkler als im Ausgangsmaterial. Sämtliche Acetylkorke zeigten noch die Unlöslichkeit und Elastizität des Ausgangsmaterials. Beachtenswert erscheint das Ergebnis des des Versuches 5, bei dem ohne Kondensationsmittel ein gleich grosser Acetylgehalt erzielt wurde, wie in den Versuchen 2-4, ohne dass damit ein nennenswerter Abbau verbunden war. Dieses Ergebnis scheint am besten dafür zu sprechen, dass im Oxydkork freie Hydroxylgruppen vorhanden sind. Die Differenzen zwischen Acetylgehalt und Gewichtszunahme dürften auf die Bildung löslicher Abbauprodukte zurückzuführen sein. Ueber

die Zusammensetzung des acetolytisch abgebauten und nicht abgebauten Anteils können mangels geeigneter quantitativer Trennungsmethoden für die einzelnen Korkfettsäuren nur rohe Angaben gemacht werden. Ich beschränkte mich darauf, die Phellonsäure nachzuweisen und bin zu dem Resultat gekommen, dass diese bei dem Abbau zum grössten Teil herausgelöst wird.

Als Trennungsmittel für die durch alkalische Verseifung erhaltenen Fettsäuren habe ich Tetrachlorkohlenstoff benutzt, der die Oxydosäuren des Oxydkorkes in der Hitze nur wenig löst. Beim Abkühlen scheidet sich erst der geringe, gelöste Anteil der Oxydosäuren, dann bei ca. 35° die Phellonsäure aus. Nach dem Stehen über Nacht in Eis wurde die ausgeschiedene Phellonsäure abfiltriert. Der Schmelzpunkt der so erhaltenen Phellonsäure liegt zwischen 84 und 91°. Der Acetylkork der Versuche 3 und 4 enthielt nur ganz geringe Mengen Phellonsäure, die dagegen reichlich im löslichen Anteil vorhanden war.

Ein Vergleich der Versuche zeigt weiter, dass schon bei 55° eine erhebliche Acetylierung vor sich geht, während der Abbau vorerst gering ist, und die Herauslösung der Cellulose als Acetyl-cellulose noch unvollkommen bleibt. Diese wird aber schon bei 65 bis 70° vollständig extrahiert, während der Abbau erst gegen 100° sich dem Endwert nähert. Es scheinen somit beide Prozesse deutlich gegeneinander differenziert zu sein.

Aehnliches Verhalten zeigte der Reinkork. Ich ging diesmal von grösseren Mengen aus, wobei ich, um den Endzustand auch bei niedriger Temperatur zu erreichen, länger erwärmt habe.

65 g lufttrockener Reinkork wurden mit 1 Liter Essigsäureanhydrid + 60 g Zinkchlorid 6 Stunden auf 70° erwärmt. Am andern Tage wurde der dunkle Kolbeninhalt filtriert (Filtrat A) kräftig ausgepresst, erst mit 500 cm^3 warmem Anhydrid, dann mit 500 cm^3 Eisessig gewaschen und nach dem Abpressen (Filtrat B) in 5 Liter Wasser gegeben, einen Tag stehen gelassen, ausgewaschen und nach dem Trocknen mit Alkohol extrahiert. Es blieb ein hellbrauner Rückstand A von 61 g = 94 % des Ausgangsmaterials, der 18,7 % Acetyl enthielt. Aus dem Alkohol wurden 3 g = 4,3 % einer dunklen Masse erhalten. Das Filtrat A gab nach dem Zersetzen mit Wasser 17 g = 26 % eines dunkelbraunen Pulvers, das Filtrat B 1,7 g = 2,6 % einer dunkel-

gelben Substanz. Aus dem Gemisch beider wurden durch alkoholische Extraktion 9 gr. = 13,9 % als dunkelbraune, etwas schmierige Masse gewonnen, während 10 g = 15,4 % als dunkelbraunes Pulver C zurückblieben. Dieser Teil C enthält nach Karrer die acetylierten Polysaccharide. Die Gewichtzunahme betrug insgesamt 27 %, ist also fast 10 % grösser als beim Oxydkork und wird durch die Gegenwart der Begleitsubstanzen bedingt sein.

Vom Rückstand A wurden 17,00 g mit 3 %iger alkoholischer Kalilauge verseift. Es blieben nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Alkohol, verdünnter Salzsäure und Wasser und darauffolgendem Auskochen mit Alkohol 3,30 g = 19,4 % zurück. Diesen Rückstand I habe ich auf Cellulose geprüft.[1])

Er wurde mit 100 cm^3 2 %iger Salpetersäure 2 Stunden auf 90-95° erwärmt, wobei halbstündlich 1,0 cm^3 konzentrierte Salpetersäure zugefügt wurde. Unter lebhafter Gasentwicklung und Schäumen nahm er gelbrote Farbe an. Nachdem er über Nacht stehen gelassen war, wurde durch einen Glas-Goochtiegel filtriert und mit Wasser ausgewaschen. Das verbliebene feinkörnige, rotgelbe, voluminöse Produkt wurde nun mit je 200 cm^3 Alkohol zweimal ausgekocht. Die Menge des unlöslichen Körpers verringert sich, während der Alkohol tief gelbrote Farbe annimmt. Dann wurde der Rückstand zweimal mit je 100 cm^3 einer 10 %iger Natriumsulfitlösung (crist. pro analysi) je eine halbe Stunde auf 90° erwärmt. Die Sulfitlösung nahm unter Rotbraunfärbung den Rest der Nitrokörper auf. Der unlösliche Rückstand war von hellgrauer Farbe. Er wurde mit heissem Wasser, dann, um ihn besser filtrierbar zu machen, mit Aether gewaschen und bei 100° getrocknet.

Der hellgraue lockere Rückstand D wog 0,4398 g = 2,58 % vom Acetyl- und 2,0 % vom Reinkork. Unter dem Mikroskop sind hauptsächlich Sklereïden zu erkennen. Zinkchloridjodlösung färbt die Teilchen blauviolett, Phloroglucin- und Anilinsalzreaktion fallen negativ aus. Die Veraschung obiger Menge ergab 0.0608 g Asche = 13,8 %.

---

[1]) In Anlehnung an ein Verfahren von Cross und Bevan. (F. Czapek, Biochemie der Pflanzen, I 653).

Es sind somit 1,7 % der im Reinkork vorhandenen polymeren Kohlehydrate trotz der langen Acetylierung nicht löslich geworden. Ich habe eine weitere Probe des Acetyl-Reinkorkes nochmals mit dem Acetylierungsmittel behandelt, konnte aber keinen nennenswerten Betrag löslich machen, ganz in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Oxydkorkes. Dass obiger Rückstand D ebenfalls wohl hauptsächlich Cellulose ist, ergab der acetolytische Abbau von 2 g eines wie oben erhaltenen Rückstandes. Ich erhielt, obwohl durch ein Missgeschick ein erheblicher Anteil verloren ging, 0,3 g Octacetyl-cellobiose vom F. P. 221 — 222°.

Das Produkt C sollte nun den löslich gemachten Anteil der Korkcellulose enthalten. Ich erhielt bei der Aufarbeitung 0,651 g Cellulose = 1,0 % des Reinkorkes. Zusammen wurden demnach 2,7 % Cellulose gefunden.

Als Ergänzung zu diesem Versuche wurde eine grössere Menge Verseifungsrückstand des Reinkorkes ebenfalls mit dem Acetylierungsgemisch behandelt.

350 g Reinkork wurden mit 250 g Kaliumhydroxyd, gelöst in 4 Liter Alkohol, durch achtstündiges Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade verseift. Der Kolbeninhalt wurde heiss abfiltriert und nochmals mit Alkohol ausgekocht. Der verbleibende braune Rückstand A wurde in überschüssige, 5 %ige Salzsäure eingetragen, einige Zeit stehen gelassen, abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Es blieben 110 g = 31,4 % des Ausgangsmaterials.

50 g dieses Rückstandes wurden in 300 cm^3 auf 70° erwärmtes Essigsäureanhydrid, in dem 60 g Zinkchlorid gelöst waren, eingetragen und $^1/_2$ Stunde auf dieser Temperatur gehalten. Nun wurde abgekühlt, abgesaugt, und der Rückstand nochmals mit 300 cm^3 Anhydrid + 18 g Zinkchlorid $^3/_4$ Stunden auf 70° erhitzt. Nach dem Absaugen wurde nochmals $^1/_2$ Stunden mit 300 cm^3 Anhydrid auf 70° gehalten, abfiltriert, mit Eisessig nachgewaschen und der Rückstand 2 Tage in 2 Liter Wasser sich selbst überlassen. Nach dem Auswaschen und Trocknen blieb ein hellbraunes, feinpulveriges Produkt B im Gewichte von 35,5 g = 71 % vom Rückstand A.

Dieses Produkt B wurde durch vierstündiges Sieden mit 300 cm^3 5 %iger alkoholischer Kalilauge verseift. — Die Acetylprodukte werden von verdünnter Salpetersäure nur langsam und unvollkommen zu reiner Cellulose abgebaut. Die aus den Acetylprodukten regenerierten acetylfreien Körper werden ebenfalls langsamer durch Salpetersäure angegriffen als die überhaupt nicht acetylierten Produkte. — Der unlösliche Rückstand wurde in verdünnte Salzsäure eingetragen, nach längerem Stehen abgesaugt, ausgewaschen und zweimal mit je 500 cm^3 Alkohol in der Siedehitze ausgezogen. Der so erhaltene dunkelbraune Rückstand wurde wie oben mit 2 %iger Salpetersäure, Alkohol und 5 %iger Natriumsulfitlösung behandelt und, da er noch braun war, noch einmal derselben Behandlung unterworfen. So wurden 1,6882 g Cellulose + anorgan. Bestandteile erhalten = 3,37 % vom Rückstand A oder 1,06 % vom Reinkork. Hieraus wurden 0,4072 g Octacetyl-cellobiose gewonnen. Durch Veraschen des in Chloroform unlöslichen Rückstandes wurden 0,0814 g Asche erhalten. Der Cellulosegehalt betrug also 1,01 % vom Reinkork.

Die vereinigten Filtrate der Acetylierungen wurden in 6 Liter Wasser gegossen. Nach zweitägigem Stehen wurde der braune, körnige Niederschlag C mit verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Er wog nach dem Trocknen 24,5 g = 49 % vom Rückstand A. Das Produkt C wurde durch vierstündiges Kochen mit 200 cm^3 5 %iger alkoholischer Kalilauge verseift und vom Unlöslichen abfiltriert. Dieses wurde mit heissem Alkohol gewaschen, in verdünnter Salzsäure über Nacht stehen gelassen, filtriert und mit Wasser gewaschen. Das stark braune Produkt wurde mit Alkohol extrahiert, in den eine braune, schmierige Masse ging. Der hellbraune Rückstand wurde wie oben mit 2 %iger Salpetersäure, Alkohol und 5 %iger Natriumsulfitlösung behandelt. Es blieben nach dem Trocknen 1,91 g farbloser Cellulose = 3,82 % vom Rückstand A oder 1,2 % vom Reinkork. Aus 1,8980 g dieser Cellulose wurden 0,5810 g Octacetylcellulose = 30,6 % der angew. Cellulose erhalten.

Auch aus dieser Versuchsreihe ist ersichtlich, dass durch Acetanhydrid + Zinkchlorid nur ein Teil der im Kork vorhandenen Cellulose herausgelöst wird. Zusammen wurden erhalten: 1,0 + 1,2 = 2,2 % vom angew. Reinkork.

Da durch die zahlreichen Operationen mit unvermeidlichen Verlusten zu rechnen war, wurden zur Kontrolle 50 g des Rückstandes A direkt mit Salpetersäure usw. auf Cellulose verarbeitet. Ich erhielt so 5,22 g aschehaltige Cellulose, deren Aschengehalt 12,1 % betrug, so dass der Cellulosegehalt des Reinkorkes nach dieser Methode zu 2,65 % gefunden wurde.

Im folgenden sind die nach den einzelnen Methoden erhaltenen Cellulosewerte, die recht gute Uebereinstimmung zeigen, zusammengestellt:

Cellulose gefunden als	Acetyl-cellulose	Cellulose	Octacetyl-cellobiose
Gef. im Oxydkork	3,8; 3,9; (7,8)		3,3 — 4,0
Gef. im Reinkork		1 + 1,7 = 2,7 1,2 + 1 = 2,2 2,65	
Ber. auf Rohkork	2,5—2,6	2,2; 1,8; 2,2	2,2 — 2,7
Ber. auf Naturkork	1,7	1,5; 1,2; 1,5	1,5 — 1.8

Auf jeden Fall bleibt, ob man vom Reinkork selbst oder seinem unverseifbaren Rückstand ausgeht, nach der von Karrer und seinen Mitarbeitern angewandten Methode ein grosser Teil der im Kork vorhandenen Cellulose unlöslich im Rückstand und muss gesondert bestimmt werden, wenn man nicht die direkte Bestimmung durch oxydativen Abbau der Begleitssubstanzen z. B. durch Wasserstoffsuperoxyd, wie im Oxydkork, oder durch Salpetersäure, wie in den vorgenannten Beispielen, vorzieht. Ich führe das unterschiedliche Verhalten der Cellulose darauf zurück, dass die in den Sklereïden befindliche Cellulose da sie durch andere Stoffe inkrustiert[1]) ist, nicht löslich wird. Der andere, löslich gemachte Anteil lässt sich durch die Gegenwart von Stoffen, die scheinbar ebenfalls zu den Polysacchariden gehören, und die mengenmässig die Cellulose zu übertreffen scheinen, nur zu einem minimen Teil als Octacetylcellobiose nachweisen, wenn diese Begleiter nicht vorher ent-

[1]) E. Schmidt B. 60, 503 (1927.)

fernt werden.[1]) Zu welcher Klasse diese Cellulosebegleiter gehören, halte ich für die Konstitution des Suberins jedoch von untergeordneter Bedeutung.

Wenn somit auch gezeigt wurde, dass im Kork nicht Spuren von Cellulose, wie aus den Untersuchungen von Karrer und seinen Mitarbeitern hervorzugehen schien, enthalten sind, sondern $1^1/_2$ % bis 2 %, so bleibt doch die Tatsache bestehen, dass die Korkschicht von *Quercus suber* ein recht cellulosearmes Gebilde ist, zumal anzunehmen ist, dass das benutzte, technische Korkmehl noch nachträglich durch cellulosehaltiges Material verunreinigt wurde.

[1]) Die diesbezüglichen Untersuchungen Karrer's und seiner Mitarbeiter werden dadurch bestätigt.

Das Suberin.

Nach der ältesten überlieferten Arbeit über Kork versuchte Brugnatelli[1]) 1787 ihn als eine Verbindung von Korksäure mit Phlogiston und Erden zu definieren, was aber von Bouillon la Grange[2]) bald darauf widerlegt wurde, indem dieser zeigte, dass die Korksäure erst durch die Einwirkung von Salpetersäure auf Kork entsteht. Boussingault[3]) fand bei der Behandlung des „Suberins von Chevreul", dass sich ein Teil desselben in Alkali löst. Aus der Lösung erhielt er beim Ansäuern einen braunen Niederschlag, der bei der Behandlung mit Salpetersäure Korksäure gab. In diesem Produkte vermutete er die Ausgangssubstanz für die Bildung von Korksäure bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Kork, während er den in Lauge unlöslichen Teil des „Suberins von Chevreul" als Lignin bezeichnet, das mit Harz verunreinigt sei.

Fr. von Höhnel[4]) bestätigte diese Beobachtung und nannte den in Alkali löslichen Teil Suberin, wie dies bis heute beibehalten wurde. Auf Grund der Löslichkeit glaubte er aber das Suberin als einen einheitlichen Körper von 74 % C, 10 % H und 16 % O ansprechen zu dürfen, den er zwischen die Cellulose und die Pflanzenwachse einzuordnen versuchte.

Diese Annahme wurde von Kügler[5]) widerlegt. Er unterwarf Kork, den er vorher mit Alkohol ausgekocht hatte, der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und fand im Filtrat ein Gemenge von Kalisalzen von Fettsäuren. Er isolierte daraus Stearinsäure und eine Säure C_{22} H_{42} O_3, die bei 96° schmolz und die er Phellonsäure nannte. Da er auch das Vorhandensein von Glycerin nachgewiesen hatte, folgerte er aus seinen Untersuchungen, dass das Suberin ein Fett im eigentlichen Sinne

---

[1]) Brugnatelli, Elementi di chimica, tome II, pag. 106 (1787).

[2]) Bouillon la Grange, Annales de chimie, Serie I, tome XXIII, (1797).

[3]) Boussingault, Journal de chimie medicale, de pharmacie etc. Série II, tome II, (1836).

[4]) Fr. v. Höhnel, Ueber den Kork und verkorkte Gewebe überhaupt. Sitzungsberichte der Kais. Akademie d. Wissenschaften, Wien 76. I (1877)

[5]) Kügler, Ueber das Suberin. Diss. math. u. naturwissenschaftl. Fak. d. Kaiser-Willhelms-Universität, Strassburg (1884.)

des Wortes sei, das von Alkali verseift und von Salpetersäure in Kork- und Cerinsäure übergeführt werde. Er wies jedoch auf die merkwürdige Tatsache hin, dass das Suberin in den gewöhnlichen Fettlösungmitteln unlöslich ist. Die Ursache glaubte er im Bau der Korkzellen gefunden zu haben, weil die Fettmoleküle zwischen den Cellulosemolekülen eingeschlossen liegen, sodass sie für das Lösungsmittel unerreichbar wären.

Eine ähnliche Ansicht über den Kork hatte Payen[1]) schon 1868 veröffentlicht, indem er ihn ganz einfach als eine Cellulose charakterisierte, die mit Fetten, Salzen und stickstoffhaltigen Substanzen imprägniert sei, so dass sie besondere Eigenschaften erhalte, und er stellte das Vorkommen einer eigentlichen Korksubstanz überhaupt in Frage.

Mit der Erforschung der Korkfettsäuren liess sich auch ein besseres Bild über die Struktur des Suberins gewinnen. Gilson[2]), der die Untersuchungen von Kügler weiterführte, bestimmte im Suberin drei Fettsäuren. Für die Phellonsäure stellte er die Formel $C_{22}H_{43}O_3$ auf. Nachdem er diese abgetrennt hatte, gewann er durch Ausschütteln des Verseifungsproduktes mit Petroläther eine halbflüssige Säure von der Formel $C_{17}H_{30}O_3$ und bezeichnete sie als Suberinsäure. Durch Auskochen des Rückstandes mit Wasser erhielt er noch eine wasserlösliche Säure vom F. P. 121°, der er die Formel $C_{11}H_{21}O_4$ und den Namen Phloionsäure gab. Er zeigte auch, dass sich Phellonsäure durch Erhitzen auf 170 bis 180° unter Luftabschluss während mehrerer Stunden stufenweise anhydrisieren lässt. Dabei gelangte er schliesslich zu einem unschmelzbaren Körper, der sich auch in kochendem Chloroform nicht löste. Ob er ein Gemenge von Anhydriden oder ein Kondensations- oder ein Polymerisationsprodukt vor sich hatte, konnte er nicht entscheiden. Bei der Suberinsäure fand er die Umwandlungsgeschwindigkeit bedeutend grösser, da sie schon bei 100° einsetzte. Auch bei der Phloionsäure vermutet er eine teilweise Anhydrisierung bei längerem Stehen über conc. Schwefelsäure.

---

[1]) Payen, C. R., Série I, (1868)

[2]) Gilson, La Subérine et les cellules du Liège. Diss. math. u. naturwissenschaftl. Fak. Kaiser-Wilhelms-Universität, Strassburg 1890.

Auf Grund dieser Tatsachen trat er den Ansichten von Chevreul, Payen, v. Höhnel und Kügler, die Suberin als ein Fett betrachteten, entgegen und stellte die These auf, dass das Suberin entweder ein Gemenge von zusammengesetzten Estern sei oder ein Produkt, entstanden durch Kombination, Kondensation oder Polymerisation der Korkfettsäuren oder ihrer Derivate.

Während van Wisslingh[1]) die Korksubstanz wieder als einen fettartigen Körper definierte, der aus Glycerinestern, andern zusammengesetzten Estern und einer nicht schmelzbaren, in Chloroform unlöslichen Substanz bestehe, trat M. v. Schmidt[2]) für die Anschauungen von Gilson ein. Auch er beobachtete die Umwandlungen, die die Phellonsäure bei der Erwärmung unter Luftabschluss durchmacht. Bei 140° erhielt er ein in heissem Chloroform, Benzol, Eisessig und Pyridin lösliches Anhydrid. Ueber 180° bildete sich unter tiefergreifenden Veränderungen eine braune, elastische Masse, aus welcher kein indifferentes Lösungsmittel etwas ausziehen konnte. Die Suberinsäure hält M. v. Schmidt für ungesättigt. Da die Umwandlung beim Erhitzen hier ohne Wasserabspaltung erfolgt, nimmt er Polymerisation als Ursache an und führt am Schluss seiner Arbeit folgendes aus: „Vom Standpunkt des Chemikers betrachtet, ist Korksubstanz ein unlösliches Gemenge von Anhydriden und Polymerisationsprodukten fester und flüssiger Fettsäuren mit Resten von Glycerinestern derselben Säuren."

A. Grün und F. Witka[3]), K. Hess[4]), auch Gault und Ehrenmann[5]), die mit Fettsäuren partiell veresterte Cellulose darstellten, kamen auf Grund ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse dieser Ester mit denen des Suberins zur Anschauung, dass solche Ester auch im Kork enthalten seien. Scurti und Tommasi[6]) sind durch ihre Arbeiten zu ähnlichen Resultaten gelangt.

Dass die Kohlehydratester-Hypothese unhaltbar ist, haben die Arbeiten über den Cellulosegehalt des Korkes gezeigt, der in keinem kommensurabeln Verhältnis zur Menge der Fettsäuren

[1]) Van Wisslingh. Verhandelingen konikl. Acad. Watensch. Amsterdam (1892).
[2]) M. v. Schmidt. M. **25**, 277 (1904); M. **31**, 347 (1910).
[3]) A. Grün u. F. Witka, Z. angew. Chem. I. 645 (1921).
[4]) K. Hess u. Messmer, B. **54**, 504 (1921)
[5]) Gault u. Ehrenmann, C. R. 177, 124 (1923).
[6]) Scurti u. Tommasi, Ann. Staz. Chim. agrar. Roma II. 6. II. 9. 145.

steht. Ferner hat Z. Zega[1]) an Hand synthetisch hergestellten Cellulose-Hexapalmitates $C_{12}H_{24}O_{10}$ — $(COC_{15}H_{31})_6$ und Cellulose-Hexastearats $C_{12}H_{14}O_{10}$ — $(COC_{17}H_{35})_6$ gezeigt, dass diese Ester, wie auch solche anderer Kohlehydrate, gar keine Korkeigenschaften aufweisen.

Ausgehend von den Anschauungen v. Schmidt's hat Rosenthal[2]) die Möglichkeiten entwickelt, nach denen sich die Korkfettsäuren zu grössern Molekülen zusammenschliessen können, was nach unserer heutigen Auffassung charakteristisch für die Unlöslichkeit ist, und er stellt folgende Grundtypen auf:

Für die Oxyfettsäuren:

1. Verknüpfung durch Säureanhydridbildung,
2. Verknüpfung durch Laktidbildung für die α-Oxyfettsäuren,
3. Verknüpfung durch Estolidbildung, d. h. durch Verbindung zweier oder mehrerer Oxysäuren miteinander durch Esterbildung (Strepto- und Cycloestolide).

Für die ungesättigten Säuren:

4. Verknüpfung durch Polymerisation.

Für die oxydierten Säuren:

5. Verknüpfung durch oxydative Einwirkung des Sauerstoffs in mannigfaltiger Art.

Durch Kombination dieser Grundtypen werden Makromoleküle erkalten, wie sie, zusammengesetzt aus den einzelnen Korkfettsäuremolekülen, im Suberin vorkommen und dessen Eigenschaften erklären. Die Verknüpfung durch Säureanhydridbildung hält er für ausgeschlossen, da er bei der Behandlung von Kork mit o-Chlorbenzylalkohol keine Einwirkung feststellen konnte.

Den Beweis lieferte Ch. Cholatnikow[3]). Durch Behandeln von Reinkork mit Jodlösung konnte sie ein Produkt isolieren, das sich durch Verseifung in Oxyfettsäuren spalten liess, und

---

[1]) Zorka Zega, Diss. phil. Fak. II. Universität Zürich 1924.
[2]) Rosenthal, Diss. phil. Fak. II, Universität Bern 1926.
[3]) Ch. Cholatnikow, Diss. phil. Fak. II, Bern 1927.

das in seinen Eigenschaften einem Estolid entsprach, welche Art von Verbindungen von Bougault und Bourdier[1]) in denNadeln von Nadelhölzern gefunden worden sind. Durch diesen „Jodabbau" wird folglich nur die Polymerisation aufgehoben, die durch die ungesättigten Säuren hervorgerufen wird, während erst durch nachträgliche Verseifung die Estolide gesprengt werden. Darnach setzt sich das Suberin zusammen aus Estoliden gesättigter und ungesättigter Oxyfettsäuren, vielleicht zum Teil auch aus freien ungesättigten Säuren, die wie die Estolide selbst infolge ihres ungesättigten Charakters polymerisiert sind. Die Cellulose ist folglich kein Bestandteil des Suberins. Der Ausbau dieses „Jodabbaues" ergibt ein gutes Trennungsverfahren von Cellulose und Suberin, indem dessen Polymerisation aufgehoben wird.[2])

[1]) Bougault und Bourdier, C. R. **147**. 1311 (1908), **150**. 874 (1910).
[2]) Zetzsche und Mitarbeiter Helv. XI. 272 (1928).

Die Säuren des Suberins.

Nachdem durch die erwähnten Arbeiten über den Cellulosegehalt des Korkes und über den Bau des Suberins die Struktur des Korkes aufgeklärt worden ist, versuchte ich auf Grund dieser Erfahrungen über die Natur dieser Korkfettsäuren Aufschluss zu erhalten. Die Bildung und Eigenschaften dieses polymeren Produktes, welches das Suberin darstellt, sind abhängig von einer oder mehrerer der daran beteiligter Komponenten. Bisher sind aber solche polymere Fettsäurederivate in der Natur nicht aufgefunden worden. Dies lässt die Vermutung aufkommen, dass am Aufbau dieser polymeren Produkte, wie Suberin und Cutin, Fettsäuren beteiligt sein müssen, die von anderer Natur sind als die bisher im Pflanzenreich aufgefundenen, denn alle bisher bekannten Fettsäuren lassen sich nicht zu unlöslichen Produkten polymerisieren, mit Ausnahme der dreifach ungesättigten Eläostearinsäure, deren Glycerid den Hauptbestandteil des chinesischen Holzöles bildet, die aber in der Natur auch nicht polymerisiert vorkommt.

Die am längsten bekannte Korkfettsäure, deren Konstitution heute auch feststeht, ist die Phellonsäure, $C_{22}H_{44}O_3$. Scurti und Tommasi[1]) haben gezeigt, dass sie nicht nach M. v. Schmidt (l. c.) als hydroaromatische Säure aufzufassen ist, sondern als eine gesättigte Oxyfettsäure, die identisch ist mit der von Fileti[2]) aus Erucasäure hergestellten α-Oxybehensäure. Z. Zega (l. c.) bestätigte dieses Resultat durch Mischschmelzpunkte und einige Derivate. Man gewann sie allgemein durch Verseifung von Kork mit alkoholischer Kalilauge, wobei im Filtrat sich das ziemlich schwer lösliche Kaliumphellonat abschied. Diese Methode gibt aber nur schlechte Ausbeuten, und Rosenthal (l. c.) zog es deshalb vor, das Fettsäuregemisch mit Tetrachlorkohlenstoff zu extrahieren, wodurch sich ein Teil der Phellonsäure verhältnismässig rein herauslösen lässt. Da ich aber bei der Zerlegung des Suberins auch die quantitativen Verhältnisse berücksichtigen wollte, konnte ich auch dieses Verfahren nicht verwenden.

---

[1]) Scurti und Tommasi, Gazzetta chim. ital. Vol. XLVI, 159 (1916)
[2]) Fileti, G. **27**, II. 299 (1897)

Durch Auskochen des Fettsäuregemisches mit Wasser erhielt Gilson (l. c.) die Phloionsäure von der Formel $C_{11}H_{21}O_4$ und F. P. 120-121°. Nach längerm Trocknen über konzentrierter Schwefelsäure ergab die Analyse das Anhydrid $C_{22}H_{40}O_7$. Scurti und Tommasi (l. c.) beschrieben sie als eine Tricarbonsäure $C_{22}H_{42}(COOH)_3$, welche Auffassung so wenig wie die der Suberinsäure zutreffend ist aus Gründen, die weiter unten ausgeführt werden. Die von Rosenthal aufgestellte Formel dürfte den Tatsachen besser entsprechen.

Als dritte Fettsäure im Kork fand Gilson (l. c.) die halbfeste Suberinsäure $C_{17}H_{30}O_3$. Auf Grund von Analysen, des Schmelzpunktes und der Jodzahl haben Scurti und Tommasi (l. c.) sie als Oxyölsäure $C_{18}H_{34}O_3$ bestimmt. Ein Vergleich der Eigenschaften und das Produkt der Hydrierung von Suberinsäure, das sie als Oxystearinsäure erkannten, berechtigten sie zur Folgerung, dass die Suberinsäure nichts anderes als Ricinolsäure oder ein Isomeres davon sei.

Während durch die erwähnten Arbeiten die Konstitution der Phellonsäure festgestellt, und die Phloionsäure als gesättigte Säure charakterisiert waren, liessen sich über die Suberinsäure, die nach den Untersuchungen von Gilson und M. v. Schmidt infolge ihrer leichten Polymerisationsfähigkeit die Grundsubstanz des Suberins bildet, nur wenige Angaben machen. Als nächstliegendes Ziel galt es daher festzustellen, ob der bis jetzt als Suberinsäure beschriebene Anteil des Korkfettsäuregemisches eine einheitliche Substanz sei und welche Konstitution ihm zukomme.

Verseifung von Reinkork.

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, hat man die Korkfettsäuren durch Einwirkung von Alkalien auf Kork in Form ihrer Alkalisalze gewonnen. Für den Korkabbau kommen folgende Methoden in Frage:

1. Alkalische Verseifung in alkoholischer oder wässeriger Lösung,
2. Einwirkung von Säure,
3. Einwirkung von Säure bei gleichzeitiger Veresterung.

Die Einwirkung von Säure liess auf einen guten Erfolg rechnen, da eine stufenweise Herauslösung der einzelnen Fettsäuren möglich schien, denn es hatte sich bei einigen Versuchen gezeigt, dass die gesättigten Fettsäuren, Phellon- und Phloionsäure, zuerst löslich werden. Eine Reihe von mir durchgeführter Hydrolysen mit Salzsäure ergab jedoch, dass zwar die gesättigten Fettsäuren ganz löslich gemacht werden, aber gleichzeitig auch ein Teil der ungesättigten Fettsäuren in Lösung geht. Durch sekundäre Einwirkung der Mineralsäuren auf die andern Korkbestandteile werden die gewonnenen Fettsäuren stark verunreinigt, was ein weiterer Grund zum Verlassen dieser Abbaumethode war.

Hier anschliessend untersuchte ich, ob nicht eine stufenweise Verseifung durch Einwirkung schwacher Alkalien zu erreichen sei. Hierbei musste ich aber feststellen, dass schon 5%ige Kalium- oder Natriumcarbonatlösung das Suberin schnell und gleichmässig verseifen. Auch durch Kupferoxydammoniaklösung wird der Kork schon in der Kälte abgebaut.[1])

Der Abbau des Korkes durch gleichzeitige Veresterung ist für analytische Zwecke verwendet[2]), aber für präparative Arbeiten ist dieser Weg noch nicht ausgebaut worden.

Um möglichst reine Fettsäuren zu erhalten, versuchte ich die bisher angewandte alkoholische Kalilauge durch andere Verseifungsmittel zu ersetzen. In Anlehnung an den Abbau von

---

[1]) F. Zetzsche u. G. Rosenthal, Helv. X. 367 (1927).

[2]) G. Rosenthal (l. c.).

Oxydkork[1]) mit Barytlauge habe ich in grösserem Masstab Reinkork auf diesem Wege verseift. Doch ist diese Methode infolge der Schwerlöslichkeit der Bariumsalze der Fettsäuren für präparative Zwecke unbrauchbar.

Als störendste Verunreinigung haben sich die Gerbstoffrote erwiesen. Schon Mitscherlich[2]) machte auf die grossen Schwierigkeiten aufmerksam, ein reines Suberin herzustellen, ohne es weitgehend zu verändern. Oxydationsmittel, welche die Gerbstoffrote oder Phlobaphene des Korkes zerstören, oxydieren auch das Suberin. Deshalb liess sich der Oxydkork, der bei den Cellulosebestimmungen infolge seiner Reinheit gute Dienste leistete, bei diesen Untersuchungen nicht verwenden, da in ihm das Suberin als Oxydosuberin enthalten ist.

Ich versuchte daher diese Gerbstoffrote ohne Oxydation vor dem Abbau des Korkes zu entfernen. Als einziges Mittel, das wenigstens einen Teil derselben herauslöst, ohne den Kork weiter anzugreifen, lässt sich eine ca. 4%ige Natriumsulfitlösung verwenden. Bevor ich daher den Reinkork verarbeitete, kochte ich ihn mit dieser Lösung aus, und ich nenne so gereinigten Kork hinfort Sulfitreinkork. Dass dabei keine Verseifung des Suberins stattfindet, liess sich leicht nachweisen, da Reinkork, 8 Stunden lang mit 4%iger Natriumsulfitlösung gekocht, in die abfiltrierte Lösung nur eine Spur von Fettsäuren ergab.

So gereinigter Sulfitkork gab zwar bei der Verseifung mit Kaliumhydroxyd sehr viel heller gefärbte Fettsäuren, doch enthielten diese harzähnliche Säuren, die bei der weitern Reinigung der Fettsäuren stets in die anderen Fraktionen übergehen. Diesem Uebelstand konnte ich begegnen, indem ich an Stelle von alkoholischer Kalilauge alkoholische Natronlauge verwendete, denn die dunkelbraunen, harzigen Säuren geben ein in Alkohol, im Gegensatz zum Kalisalz, verhältnismässig schwer lösliches Natriumsalz, sodass sie zum grössten Teil im unverseifbaren Rückstand bleiben, und das Filtrat der Natriumsalze viel reiner ist als bei jedem andern Verseifungsmittel. Diese harzigen Säuren werden hinfort, ohne über ihre chemische Natur etwas

---

[1]) G. Rosenthal (l. c.).

[2]) Mitscherlich, Ueber die Zusammensetzung der Wand der Pflanzenzelle, Ann. d. Chemie und Pharmacie, Vol. 75, 1850.

auszusagen, als Harzsäuren bezeichnet. Sie sind in Alkohol leicht, in Aether, Tetrachlorkohlenstoff, Xylol, Benzol, Chloroform schwer löslich und scheiden sich bei der Aufarbeitung des Suberins bald als schmierige, braunschwarze Masse, bald als rotbraunes bis gelbes Pulver ab. In Alkali lösen sie sich dunkelbraun auf und fallen beim Ansäuren in hellbraunen Flocken aus.

Die Verseifung mit alkoholischer Natronlauge hat den weitern Vorteil, dass, wie eine Versuchsreihe über die Löslichkeiten der Korkfettsäuren zeigte, die Phellonsäure sich in Form ihres Natriumsalzes in 2 %iger Kochsalzlösung gut von den andern Korkfettsäuren trennen lässt, sodass die erhaltene Roh-Phellonsäure schon einen guten Reinheitsgrad zeigt.

Da Scurti und Tommasi ihre Phloionsäure durch Behandeln des Fettsäuregemisches mit Chloroform, nachdem die Phellonsäure abgetrennt worden war, erhalten haben, wendete auch ich diese Methode an und konnte auf diese Art ein gelbliches, fettiges Pulver gewinnen, das zum grössten Teil aus Phloionsäure bestand. Wie sich aber später zeigte[1]), kann diese Operation leicht weggelassen werden, da die Abscheidung der Phloionsäure auf diesem Wege nicht vollständig ist.

Wie die beiden erwähnten Autoren, verwendete ich zur weitern Trennung des Fettgemisches die Bleisalzmethode.[2]) Dabei erhielt ich zwei Fraktionen. Die eine gab ein in Alkohol unlösliches Bleisalz, und sei der Kürze halber mit F. bezeichnet. Die andere Fraktion, E, gab ein in Alkohol lösliches Bleisalz.

Die Fraktion F sollte nun nach Scurti und Tommasi aus Phloion- und wenig Suberinsäure bestehen, und es wurde versucht, sie nach der Methode von Legg und Wheeler[3]) zu trennen. Das Säuregemisch wurde in 1 Liter Alkohol gelöst und mit festem Natriumkarbonat gekocht bis die Kohlendioxydentwicklung aufgehört hatte. Dann wurde die überschüssige Soda abfiltriert, und das Filtrat mit konzentrierter Kupfersulfatlösung in geringem Ueberschuss versetzt, wobei die Lösung grünlich wird. Der

---

[1]) Siehe pag. 44.

[2]) Brodie A 71, 144 (1849).

[3]) V. H. Legg und R. V. Wheeler, Journal of the chemic. Soc. Vol. 127, 1412, (June 1925.)

Niederschlag wurde abfiltriert, in Aether suspendiert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren des Kupfersulfides wurde der Aether abdestiliert und 10% (berechnet auf F) eines in der Kälte erstarrenden, fettartigen, dunkelbraunen Produktes erhalten.

In das grünliche Filtrat wurde ebenfalls H_2S eingeleitet, dann filtriert, der Alkohol abgedampft, der Rückstand in Aether aufgenommen und nach nochmaligem Filtrieren letzterer abdestilliert. Es blieb eine braune Masse (89%) zurück, die in der Kälte erstarrte.

Eine wesentliche Reinigung dieser Fraktion F war jedoch nicht erzielt worden.

Die beiden Fraktionen F und E schienen mit den Resultaten von Scurti und Tommasi gut übereinzustimmen. Ricinusölsäuremethylester lässt sich im hohen Vakuum unzersetzt destillieren,[1]) und das Oel E wurde zu diesem Zwecke in den Methylester übergeführt. Es wurde in 1 Liter Methanol gelöst, gasförmige Salzsäure eingeleitet und zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde das Methanol abgedampft, der Rückstand mit Sodalösung geschüttelt, der Ester in Aether aufgenommen, und die aetherische Lösung im Vakuum eingedampft.

Nun wurde versucht, diesen Methylester im Hochvakuum zu destillieren. Unter Zersetzung ging bei 0,5 mm Druck und 235° nur wenig eines hellbraunen Oeles über, während Ricinusölsäuremethylester bei gleichem Druck und viel niedrigerer Temperatur glatt überdestillierte. Die gleiche Beobachtung haben auch Legg und Wheeler (l. c.) gemacht. Die Verbrennung des Destillates ergab keine übereinstimmenden Resultate.

Dieser Versuch zeigt klar, dass dieser bis jetzt Suberinsäure genannte Körper etwas ganz anders ist als Ricinusölsäure, und der Grund, weshalb die Anschauungen von Scurti und Tommasi nicht ganz den Tatsachen entsprechen, ist leicht ersichtlich. Die beiden Autoren verwendeten für ihre Untersuchung Holunderkork, „sughero di sambuco", und glaubten dann die Ergebnisse ohne weiteres verallgemeinern und auch auf den Kork der Korkeiche, Quercus suber, ausdehnen zu

[1]) Walden B. **36**, 782 (1903).

dürfen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass das Suberin von Quercus suber auch etwas Ricinusölsäure enthält, doch ist letztere auf keinen Fall mit der Suberinsäure identisch. Diese ist, wie im Folgenden gezeigt wird, ein Gemisch mehrerer Säuren, das in seinen Eigenschaften weitgehende Analogien zu denen vieler Oxyölsäuren aufweist, das aber so schwer zu reinigen ist, dass die Verbrennungsresultate allein keine bestimmten Anhaltspunkte ergeben können. Dass Scurti und Tommasi bei der Hydrierung Oxystearinsäure erhalten haben, beweist nur, dass im Holunderkork eine ungesättigte Säure mit 18 C — Atomen vorkommt. Die Zusammensetzung des Gemisches von ungesättigten Oxysäuren, das bis jetzt Suberinsäure genannt wurde, wird bei verschiedenen Pflanzen in Bezug auf die Anzahl der Komponenten und deren Mengenverhältnis wechseln, und daher kann das Auftreten von Oxystearinsäure bei der Hydrierung nicht als Charakteristikum für Suberinsäure angesehen werden.

Um die Suberinsäurefraktion, die den Hauptteil des Suberins ausmacht, näher untersuchen zu können, verseifte ich nochmals 750 g Reinkork nach der beschriebenen Methode, nur wurde das Eindampfen der Lösung der Natriumsalze der Fettsäuren unterlassen, um eine Oxydation zu verhindern. Die Aufarbeitung dieser voluminösen Menge gestaltete sich mit den Laboratoriumseinrichtungen schwierig[1]) und die Ausbeuten waren deshalb etwas schlechter. Die Resultate blieben dieselben, nur die Mischfraktion F wurde bedeutend kleiner.

Die Verseifung von 500 g Reinkork gab folgende Werte:

Summe der Fettsäuren	224 g	— 44,8 %
„ „ Gerbstoffrote	101 g	— 20,2 %
„ „ Harzsäuren.	39 g	— 7,4 %
Unverseifbarer Rückstand	106 g	— 21,1 %
	470 g	— 93,5 %

[1]) Herr Apotheker O. Schwab stellte mir in zuvorkommender Weise eine Presse zur Verfügung.

Die Summe der Fettsäuren setzte sich wie folgt zusammen:

Phellonsäurefraktion	62 g	— 12,4 %
Phloionsäurefraktion (aus Chloroform) . . .	11 g	— 2,2 %
unlösliches Bleisalz gebende Säurefraktion F	63 g	— 12,6 %
lösliches Bleisalz gebende Säurefraktion E .	65 g	— 13,0 %
aus dem unverseifbaren Teil extrahiert . .	10 g	— 2,0 %
	211 g	— 42,2 %

Aus der Verseifung von 740 g Reinkork wurden folgende Mengen Fettsäuren erhalten:

Phellonsäurefraktion	103,5 g	— 13,8 %
Phloionsäurefraktion (aus Chloroform) . .	20,0 g	— 2,7 %
unlösliches Bleisalz gebende Säurefraktion F	28,5 g	— 3,8 %
lösliches Bleisalz gebende Säurefraktion E	124,0 g	— 16,5 %
Summme der Fettsäuren	276,0 g	— 36,8 %

Schon dem Aussehen nach konnte die so erhaltene Suberinsäurefraktion kein einheitlicher, reiner Körper sein. Ich versuchte daher Salze herzustellen, um diese durch Umkristallisieren reinigen zu können. Aber die Alkalisalze sind in allen Lösungsmitteln sehr leicht, oder wie die Salze der Erdalkalien, ferner die des Magnesiums und Zinkes, so schwer löslich, dass eine Reinigung auf diesem Wege ausgeschlossen ist, und die schleimige Beschaffenheit aller dieser Salze erschwert das Arbeiten ausserordentlich. Die Herstellung von Salzen mit organischen Basen, wie Cinchonin und β—Naphtylamin scheiterte an der schwachen Acidität der Säuren.

Die Untersuchung der Löslichkeit der Suberinsäurefraktion in indifferenten, organischen Lösungsmitteln zeigte aber, dass in verschiedene Lösungsmittel verschieden grosse Teile in Lösung gingen. Dies war ein Anzeichen dafür, dass hier ein Gemisch von Substanzen vorlag, und auf Grund dieser Tatsache liess sich durch systematisches Ausschütteln mit verschiedenen Lösungsmitteln eine weitere Trennungsmethode ausarbeiten, wobei mir zustatten kam, dass mit fortschreitendem Entmischungsgrade die Löslichkeit der einzelnen Komponenten abnahm.

Der Gang dieser Entmischungsoperation lässt sich an Hand der Tabellen leicht verfolgen. Aus der Fraktion E, die ein in Alkohol lösliches Bleisalz gegeben hatte, wurden auf diesem Wege die Suberol-, Suberin- und Phloionolsäure erhalten, aus der Fraktion F, deren Bleisalz in Alkohol unlöslich war, neben Phloionsäure die Corticinsäure.

Nach diesen Entmischungsversuchen blieb eine unlösliche dunkelbraune, schmierige Masse zurück, die grösstenteils aus Harzsäuren bestand.

Die erhaltenen Säurefraktionen waren halbfeste, gelbbraune Produkte, die noch keinen Anspruch auf Reinheit machen konnten. Zu ihrer Reinigung musste ein neuer Weg gesucht werden und dieser fand sich in einer neuen Behandlungsart solcher Fettsäuregemische. Es zeigte sich nämlich, dass die Alkalisalze dieser hochmolekularen, ungesättigten Fettsäuren in stark konzentrierten Alkalilaugen schwer löslich sind. Durch Glas-Goochtiegel können diese Salze trotz der hohen Laugenkonzentration abfiltriert werden, und je nach der Beschaffenheit der Salze arbeitet man besser mit den Natrium- oder Kaliumsalzen. Der Farbstoff, der sonst nicht von den Fettsäuren zu trennen ist, bleibt in der rotbraunen Mutterlauge zurück, während die fettsauren Alkalisalze fast weiss ausfallen.

Die Gewinnung der Korkfettsäuren.

A. Vorbehandlung des Korkes.

250 g kristallwasserhaltiges Natriumsulfit wurden in 6 l Wasser gelöst, 500 g Reinkork zugegeben und eine Stunde gekocht. Das Produkt wurde heiss abgesaugt und mit heissem Wasser gewaschen.

Das dunkelbraune Filtrat wurde mit Salzsäure angesäuert und einige Tage stehen gelassen. Dabei schied sich ein braunschwarzes Pulver ab, das abfiltriert und getrocknet 18 g wog. Das Filtrat wurde eingedampft, wobei der Rückstand etwas verkohlte. Er wurde mit Alkohol in der Wärme behandelt, wodurch ein Teil in Lösung ging. In Alkohol unlöslich blieb das gebildete, stark verunreinigte Salz, während aus der alkoholischen Lösung durch Eindampfen 8 g einer ebenfalls braunschwarzen, spröden Masse erhalten wurden.

Das etwas aufgehellte Korkpulver wurde zur Entfernung der Phlobaphene und anderer Extraktivstoffe mit je 4 l Alkohol zweimal eine Stunde am Rückflusskühler gekocht und heiss abgenutscht.

Das Filtrat hinterliess nach dem Eindampfen eine spröde, dunkelbraune Masse von 8 g.

B. Verseifung des Korkes.

Das so gereinigte Korkpulver wurde mit 150 g Natriumhydroxyd, gelöst in 5 l Alkohol, durch zweistündiges Kochen am Rückflusskühler verseift und heiss filtriert, der Rückstand wurde nochmals eine Stunde in 3 l Alkohol, dem etwas Natronlauge zugefügt war, gekocht, wieder heiss filtriert, und das Unlösliche noch zweimal mit je 2,5 l Alkohol extrahiert und heiss abgesaugt (Filtrate B_2). Der Rückstand, ein hellbraunes, körniges Pulver, war der unverseifbare Teil des Korkes (B_1).

Er wurde mit Salzsäure versetzt, abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Das dunkelbraune Filtrat wurde eingedampft, wobei der Rückstand etwas verkohlte. Durch heissen Alkohol

wurde ein Teil gelöst. Dem Reste wurden durch Wasser die anorganischen Salze entzogen. Nach dem Trocknen resultierten 37 g einer braunschwarzen, harten Masse. Aus der alkoholischen Lösung erhielt ich nach dem Eindampfen 8 g eines ähnlichen Produktes.

Um den Grad der Verseifung festzustellen, wurde der verseifte, getrocknete Korkrückstand B_1 mit je 1 l Alkohol dreimal extrahiert, und die braunen, alkoholischen Filtrate eingedampft. Nach der Destillation im Vakuum blieb eine feste, braune Masse von 36 g, die noch Fettsäuren enthielt. Sie wurde daher mit 400 cm^3 Chloroform 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht, abfiltriert und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand war ein fettiges, braunes Produkt von 10 g.

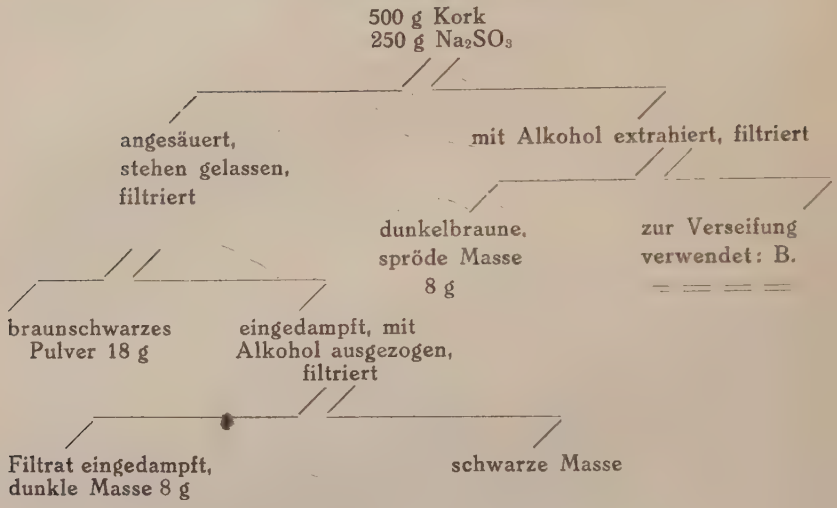
Als unverseifbarer Teil des Korkes blieben zum Schluss 106 g eines hellbraunen, körnigen Pulvers.

Die vereinigten Filtrate B_2 wurden mit Kohlendioxyd gesättigt, der Kolbeninhalt erwärmt und heiss filtriert. Das ausgeschiedene Natriumkarbonat wurde zweimal mit je 1 l Alkohol extrahiert, und die vereinigten Filtrate vom Alkohol durch Abdestillieren befreit. So erhielt ich die Natronsalze der Fettsäuren: Fraktion C.

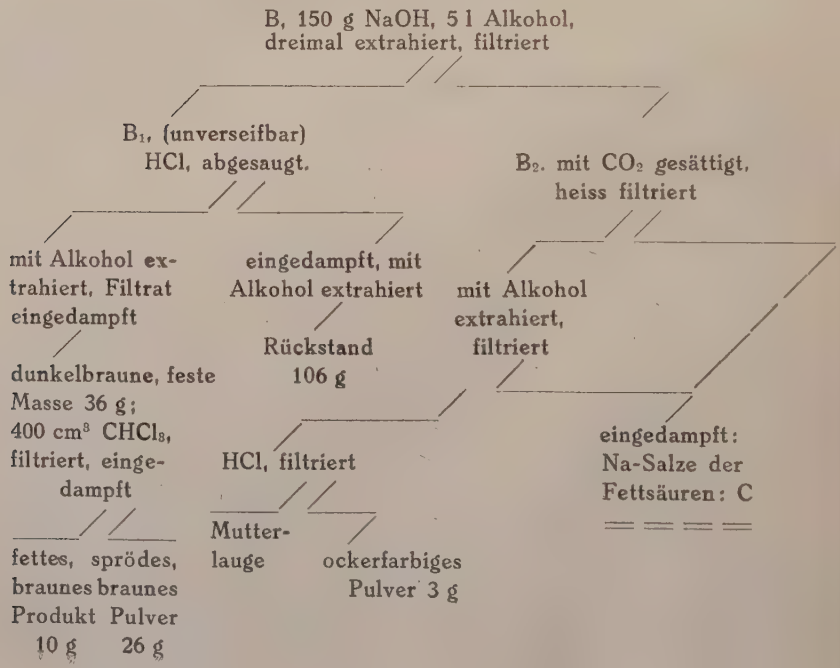
Das abfiltrierte und getrocknete Natriumkarbonat wurde mit verdünnter Salzsäure übergossen. Dabei schied sich ein ockerfarbiges Pulver ab, das abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet 2 g wog.

Uebersicht.

A. Vorbehandlung des Korkes.



B. Verseifung des Korkes.



Trennung der Fettsäuren (Fraktion C).

Abscheidung der Phellonsäure.

Die Natronsalze der Fettsäuren C wurden in 3 l Wasser durch Erwärmen aufgelöst, mit einem Liter 8 %iger Kochsalzlösung versetzt, und das ganze über Nacht im Eisschrank stehen gelassen. Dabei schied sich das Natriumphellonat (C_1) in gelblichen Flocken aus, das abgesaugt wurde. Zur weitern Reinigung wurde es in 10 %iger Kochsalzlösung aufgekocht und nach 12stündigem Stehen in der Kälte abgenutscht. Das Filtrat blieb beim Ansäuren klar. Der Rückstand wurde in verdünnte Salzsäure eingetragen und zum Sieden erhitzt. Der bräunliche Kuchen, den die Säure jetzt bildete, wurde nach dem Abgiessen der Unterlauge dreimal in Wasser umgeschmolzen. Nach dem Abgiessen des Wassers und Trocknen der Säure auf dem Wasserbade blieben 62 g vom F. P. 83—84°.

Abscheidung der Phloionsäure.

C_2, die Lösung der Natriumsalze der übrigen Fettsäuren des Korkes, wurde auf ca. 2 Liter eingedampft, in einen Scheidetrichter gegeben, mit verdünnter Salzsäure angesäuert, und durch 3maliges Ausschütteln mit Aether die Fettsäuren gewonnen. — Dabei schied sich ein dunkelbraunes Harz an den Wänden ab, das ähnlich aussah, wie das aus dem Natriumkarbonat erhaltene. Es wurde mit Natronlauge herausgelöst, die Lösung angesäuert und filtriert. Nach dem Trocknen blieben 10 g. —

Die ätherische Lösung der Fettsäuren wurde vom Aether befreit, und der Rückstand zuletzt im Vakuum eingedampft. Als Endprodukt blieben 152 g eines braunen, zähflüssigen Fettes. Nach tagelangem Stehen erstarrte es teilweise. Dann wurde es mit $1^1/_2$ Liter eisgekühltem Chloroform gut geschüttelt und im Eisschrank stehen gelassen. Es schied sich ein schwach gelbliches, fettiges Pulver ab, das abfiltriert und getrocknet wurde. F. P. 88°, Gewicht 10 g. Es bestand grösstenteils aus Phloionsäure. Zum Filtrat wurde noch 1 l Chloroform gegeben und die Lösung 12 Stunden in den Eisschrank gestellt. Dabei schied sich noch 1 g unreine Phloionsäure ab.

Abscheidung der Suberin- + Suberolsäure.

Nach dem Entfernen der Phloionsäure wurde das Chloroform abdestilliert, der Rückstand in 1 Liter Alkohol gelöst, und alkoholische Bleiacetatlösung zugegeben. Die kochende Lösung wurde heiss filtriert, wobei wenig eines Bleisalzes erhalten wurde.[1])

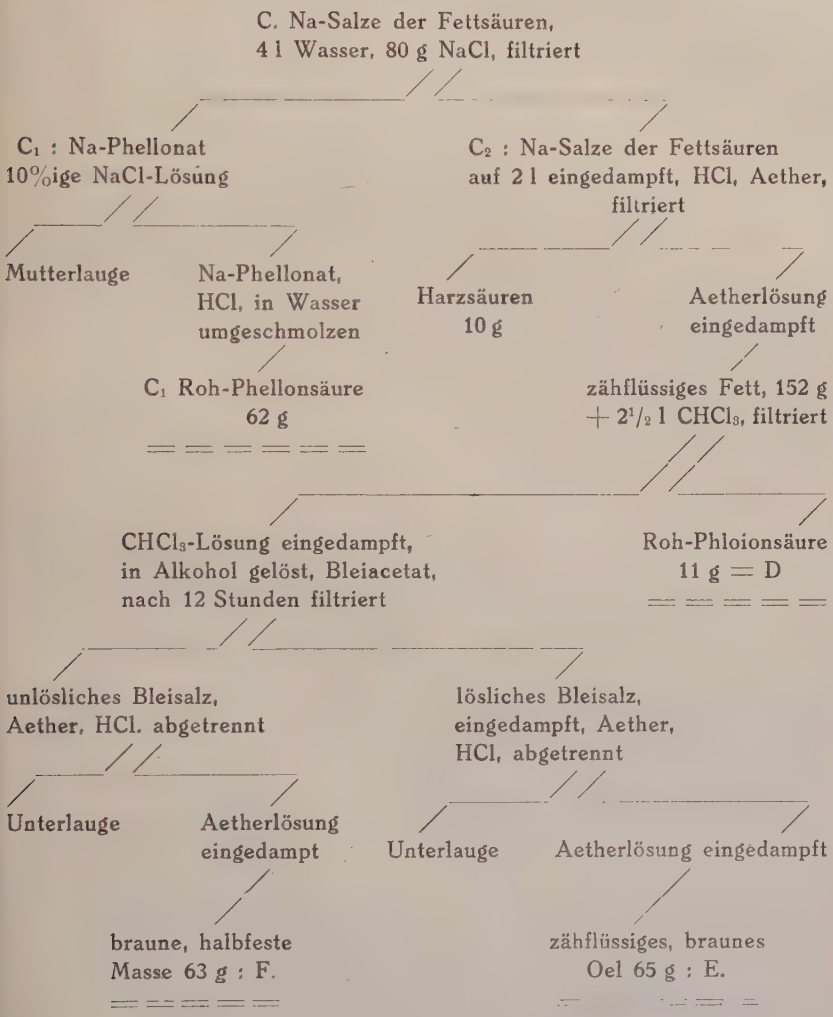
Das Filtrat wurde über Nacht stehen gelassen, wobei sich ein Bleisalz ausschied. Dieses wurde abgenutscht, in Aether suspendiert und mit verdünnter Salzsäure versetzt. Das ausgeschiedene Bleichlorid wurde durch Filtrieren entfernt, und der Aether über Natriumsulfat getrocknet. Von der aetherischen Lösung der freien Säure wurde der Aether, zuletzt im Vakuum, abdestilliert. Es blieb eine halbfeste braune Masse F. X. von 63 g zurück.

Das Filtrat der Bleisalze der Fraktion F wurde eingedampft, der Rückstand in Aether suspendiert und verdünnte Salzsäure zugegeben. Dann wurde der Aether abgetrennt, die wässerige Lösung noch zweimal mit Aether geschüttelt, und die vereinigten Aetherlösungen über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Aethers, zuletzt im Vakuum, wurden 65 g eines zähflüssigen, braunen Oeles: E erhalten.

---

[1]) Dieses wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt, und die ausgeschiedenen bräunlichen Flocken mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abgetrennt und abdestilliert. Es blieb ein wenig von dem ockerfarbigen Harz zurück, das vernachlässigt wurde.

Uebersicht über die Trennung der Fettsäuren.



Aufarbeitung der Fraktion E.

Trennung der Suberol- und Suberinsäure.

120 g der Säurefraktion E wurden mit je 1 Liter Benzol dreimal ausgeschüttelt, 12 Stunden stehen gelassen, bis sich das gelb gefärbte Benzol G von der dunkelbraunen Oelschicht H getrennt hatte und dann vorsichtig dekantiert.

Reinigung der Suberolsäure.

Fraktion G wurde vom Benzol durch Abdestillieren befreit, der Rückstand dreimal mit je 1 Liter Tetrachlorkohlenstoff in einem Scheidetrichter geschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Dabei ging fast alles in Lösung, während eine dünne, dunkle Oelschicht oben schwamm. Die Lösung wurde davon abgelassen, und das Oel als Mischfraktion G_1 bei Seite gestellt.[1]) Von der Lösung wurde der Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert, und zurück blieb ein gelbbraunes, zähflüssiges Produkt von 25 g.

18 g davon wurden in 50 cm^3 5%iger Kalilauge gelöst, und die Lösung auf 200 cm^3 gebracht. Die eine Hälfte davon wurde zur Hydrierung verwendet, während die andere ausgeaethert wurde. Der Aether färbte sich dabei schwach gelblich und hinterliess nach dem Abtrennen und Abdestillieren sehr wenig eines nach Pfeffer riechenden Oeles. Die alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert, mit Aether ausgeschüttelt, und die freie Säure vom Lösungsmittel durch Abdampfen, zuletzt im Hochvakuum bei 50°, befreit. So erhielt ich eine zähflüssige Masse, die nach einigen Tagen teilweise erstarrte.

Zur weitern Reinigung wurden 5 g derselben in 20 cm^3 Wasser, dem 7,5 g (5 cm^3) 50%ige Kaliumhydroxydlösung zugesetzt waren, gelöst, und zur Lösung nochmals 37,5 g (25 cm^3) 50%ige Kalilauge gegeben. Ueber Nacht bildeten sich zwei Schichten: oben das hellgelbe, feste Kalisalz, unten die rotbraune Unterlauge. Das Salz wurde durch einen Glas-Goochtiegel abgesaugt, mit 40 g 33%iger Kalilauge ausgewaschen, in eine Porzellanschale gebracht und mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei die freie Säure in weissen Flocken ausfiel.

[1]) Zur Untersuchung dieser Fraktion vergleiche pag. 40.

Nach dem Erhitzen auf Siedetemperatur schwamm sie obenauf und konnte nach dem Erkalten abfiltriert werden. Um sie von der Salzsäure zu befreien, wurde sie in kochendem Wasser zweimal umgeschmolzen, abfiltriert und über Phosphorpentoxyd bei 100° getrocknet. Es resultierte eine fast weisse, fettige Masse, die bei 28° schmolz. Um sie noch von anorganischen Beimengungen zu befreien, wurde sie in Tetrachlorkohlenstoff gelöst, filtriert und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels im Hochvakuum bei 40—50° getrocknet. Das Endprodukt war, wie vorher, eine weissliche, auf der Hand schmelzende, fettige Masse: die Suberolsäure.

Reinigung der Suberinsäure.

Fraktion H (siehe pag. 38), der in Tetrachlorkohlenstoff und auch in Benzol unlösliche Teil, wurde viermal mit je 1 Liter Chloroform in einem Scheidetrichter ausgeschüttelt. Der grösste Teil ging dabei in Lösung; obenauf schwamm ein dunkelbraunes Oel, von dem die Chloroformlösung abgetrennt und das nicht weiter untersucht wurde.

Von den vereinigten Chloroformlösungen wurde das Lösungsmittel abdestilliert, und der Rückstand durch Schütteln mit 2 Liter Aether bis auf einige dunkle Oeltropfen gelöst. Der aetherischen Lösung wurde in einem Scheidetrichter das gleiche Volumen Tetrachlorkohlenstoff zugesetzt, wodurch sich nochmals eine kleine Mischfraktion in Form einer dünnen Oelschicht abschied, die ebenfalls abgetrennt wurde. Die Lösung selbst wurde eingedampft, zurück blieb eine braune, zähflüssige Masse von 62 g.

Auch diese Säure wurde schliesslich über das Kalisalz gereinigt: 37 g wurden in 400 cm^3 10%iger Kalilauge gelöst, in einen Scheidetrichter gegeben und unter Schütteln 290 cm^3 50%ige Kalilauge zugefügt. Nach dem Stehen über Nacht schied sich auch hier ein Kalisalz obenaufschwimmend, hellgelb ab. Da es sich nicht filtrieren liess, wurden von der braunen Unterlauge 250 cm^3 abgelassen, die zurückbleibende Schicht mit 150 cm_3 Wasser verdünnt, wobei ein Teil in Lösung ging. Durch Zugabe von 170 cm^3 50%iger Kalilauge wurde das Salz

wieder ausgefällt, und nach 12stündigem Stehen die Unterlauge so weit als möglich abgetrennt.[1]) Der Rückstand wurde in 1 Liter Wasser gelöst, und durch Ansäuren die Säure in Form gelblicher Flocken in Freiheit gesetzt. Durch Kochen ballte sie sich zu einem bräunlichen Klumpen zusammen, der sich leicht filtrieren liess.

Die Reinigung über das Kalisalz wurde nun nochmals wiederholt. Die Säure wurde in 300 cm^3 $2^1/_2$ %iger Kalilauge gelöst und als Kalisalz durch Zugabe von 250 cm^3 50 %iger Kaliumhydroxydlösung ausgefällt. Nachdem dieses sich durch längeres Stehen von der gelben Unterlauge getrennt hatte, wurde diese, wie oben beschrieben, abgelassen. Zur Oberschicht wurden 200 cm^3 25 %ige Kalilauge gegeben. Nach 12 Stunden konnte die Unterlauge erneut entfernt werden. Das so gereinigte, hellgelbe Kalisalz wurde in 2 Liter Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert, filtriert, und die freie Säure in kochendem Wasser zweimal umgeschmolzen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde sie in 500 cm^3 Chloroform gelöst und von etwas ungelöstem, braunen Harz abfiltriert. Die Lösung wurde eingedampft, und nach dem Trocknen im Hochvakuum ein halbfestes, gelbbraunes, fettiges Produkt erhalten, das die Suberinsäure ist.

Untersuchung der Fraktion G_1 (pag. 38).

Da die Mengen der Mischfraktion gering waren, wurde nur die verhältnismässig grosse Mischfraktion G_1 aufgearbeitet.

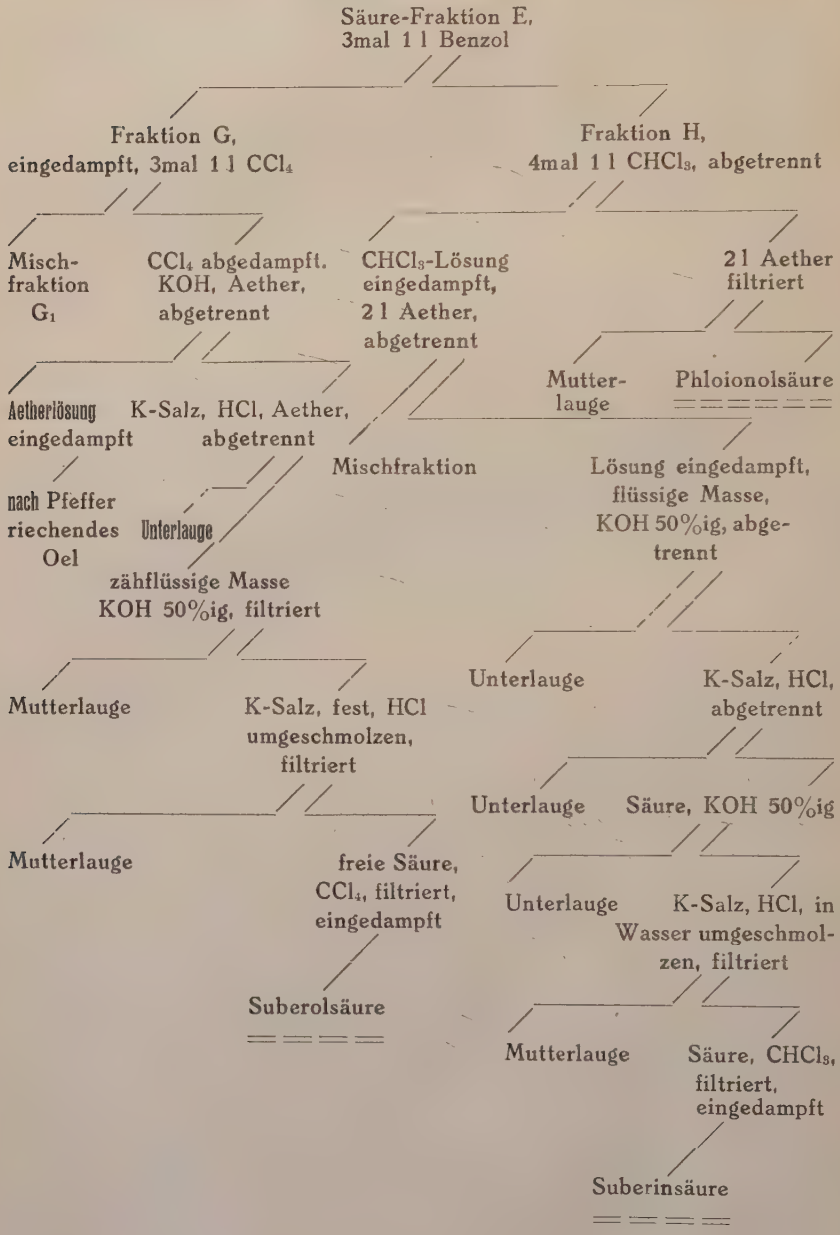
20 g dieser Fraktion wurden in 200 cm^3 5 %iger Natronlauge gelöst. Dann wurde durch Zugabe von festem Natriumhydroxyd die Konzentration allmählich auf 10, 15 und 20 % gesteigert. Erst in 24 %iger Natronlauge trat beim Abkühlen auf 10^0 eine Trübung ein. Die Lösung wurde 4 Tage bei 10^0 stehen gelassen und von wenig ausgeschiedenem Natriumsalz abfiltriert, das beim Ansäuren weisse, bei Zimmertemperatur halbfeste Flocken gab.

---

[1]) Den vereinigten Unterlaugen wurden 150 cm^3 50 %ige Kalilauge zugesetzt, wodurch nach längerem Stehen noch etwas Kalisalz gewonnne werden konnte.

Im Filtrate wurden 10 g Natriumhydroxyd auf dem Wasserbade gelöst, und die auf 10° abgekühlte Lösung längere Zeit auf dieser Temperatur gehalten. Es schied sich noch eine geringe Spur von Natriumsalzen ab, die abfiltriert wurden. Das Filtrat wurde, nachdem in ihm 25 g Natriumhydroxyd unter Erwärmen gelöst worden waren, über Nacht bei 10° stehen gelassen. Dann wurden die reichlich ausgeschiedenen, fast farblosen Natriumsalze abgesaugt und in Salzsäure eingetragen; es wurde ein halbfestes Oel von den Eigenschaften der Suberinsäure erhalten.

Uebersicht über die Trennung der Suberol- und Suberinsäure.



Reinigung der Roh-Phellonsäure aus Fraktion C.

45 g Roh-Phellonsäure wurden zweimal aus je 400 cm^3 Chloroform umkristallisiert. Ich erhielt 23 g gelblicher Phellonsäure, die, wie der F. P. 88—90° zeigte, noch nicht ganz rein war. Zur weiteren Reinigung wurde sie in 40%iger Kalilauge zum Sieden erhitzt. (Durch Verwendung verschieden starker Kaliumhydroxydlösungen steigender Konzentration war festgestellt worden, dass erst mit über 20%iger Lauge die Entfernung der gelben Verunreinigung gelingt.)

Die anfänglich gelbe Farbe des Kalisalzes verschwand nach kurzer Zeit, während die Lösung gelb wurde. Nach dem Erkalten wurde abgesaugt, das so erhaltene Kalisalz mit 40%iger Kalilauge gewaschen, in Wasser eingetragen und über Nacht stehen gelassen. Nun wurde filtriert, der Rückstand mit Wasser gewaschen und durch Behandlung mit Mineralsäure die freie Säure gewonnen. Diese gab nach dem Auswaschen, Trocknen und zweimaligem Umkristallisieren aus Chloroform 19 g reine Phellonsäure vom F. P. 95,5°.

Die Chloroform-Mutterlaugen wurden eingedampft, der Rückstand in Alkohol gelöst und in der Hitze mit alkoholischer Bleiacetatlösung versetzt, bis keine Trübung mehr eintrat. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde der abgeschiedene Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Es blieben 4 g eines gelblichen Bleisalzes, das in warmem Chloroform suspendiert, mit warmer, verdünnter Salzsäure zersetzt wurde. Die Chloroformschicht wurde noch warm im Scheidetrichter abgetrennt und filtriert. Beim Stehen in der Kälte schied sich die Säure ab und wurde aus Chloroform umkristallisiert. So wurden 1,5 g reine Phellonsäure vom F. P. 96° erhalten, sodass im Ganzen aus 45 g Roh-Phellonsäure 20,5 g = 45% reine Phellonsäure gewonnen wurden.

0,1832 g Substanz gaben 0,4980 g CO_2 und 0,2002 g H_2O.
$C_{22}H_{44}O_3$ Ber.: C 74,08 ; H 12,44%
Gef.: C 74,14 ; H 12,21%

Die aus dem alkoholischen Filtrate des Bleiphellonates erhaltene Fraktion stellt eine bei Zimmertemperatur salbenartige Masse dar, die offenkundig ein Gemisch verschiedener Fettsäuren ist, aber keine Phellonsäure mehr enthält.

Aufarbeitung der Fraktion F.

Die braune, halbfeste Masse F wurde zur Reinigung in 15%iger Natronlauge durch Erwärmen gelöst und über Nacht stehen gelassen. Dabei schied sich ein hellgelbes Natriumsalz ab, das durch einen Glas-Goochtiegel abgesaugt werden konnte. Das dunkle Filtrat gab nach dem Ansäuren eine braune, halbfeste Masse F_2, die als Mischfraktion beiseite gestellt wurde. Das Natriumsalz wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, die freie Säure in Aether aufgenommen, und dieser abdestilliert. Der Rückstand, ein bräunliches, halbfestes Produkt, wurde in Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Ein kleiner Rückstand, der sich als Phloionsäure erwies, ging dabei nicht in Lösung und wurde abfiltriert. Nach dem Eindampfen des Filtrates erhielt ich eine bräunliche, halbfeste Säure, die wegen der geringen Menge nicht weiter aufgearbeitet wurde.

Die Mischfraktion F_2 wurde in Chloroform eingetragen und unter häufigem Umschütteln mehrere Tage sich selbst überlassen; ein Teil (F_{22}) ging in Lösung. Der ungelöste Anteil (F_{21}), der nach dem Abfiltrieren und Trocknen 4 g gewogen hatte, wurde in 200 cm^3 50%igem Alkohol gelöst und 12 Stunden ruhen gelassen, wobei eine geringe Trübung auftrat. Nach Zugabe von 40 cm^3 Wasser fiel aus der Lösung nach einiger Zeit ein bräunlicher, schmieriger Niederschlag aus, von dem abfiltriert wurde. Im Filtrate, das im offenen Gefässe längere Zeit aufbewahrt wurde, schied sich beim langsamen Verdunsten des Alkohols ein kristalliner Niederschlag aus, der aus fast reiner Phloionsäure bestand. Diese wurde nach der w. u. angegebenen Vorschrift[1]) in reine Phloionsäure verwandelt, von der 1,7 g erhalten wurden.

Die Chloroform-Mutterlauge F_{22} hinterliess nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels einen gelben Rückstand, der bei Zimmertemperatur allmählich erstarrte und nach dem Abpressen auf Ton einen Schmelzpunkt von 58—63° zeigte, es ist dies die Corticinsäure.

---

[1]) Siehe pag. 45.

Reinigung der Roh-Phloionsäure aus Fraktion D und F.

Die erhaltene Roh-Phloionsäure lässt sich, wie ihr Entdecker[1]) angibt, durch wiederholte Kristallisation aus Wasser reinigen, doch ist sie selbst in siedendem Wasser sehr schwer löslich. Vorteilhafter benützt man zum Umkristallisieren unter Zusatz von Tierkohle 10%igen Alkohol, in dem die Phloionsäure in der Siedehitze reichlich löslich ist, um beim Erkalten quantitativ auszufallen. Aus den 11 g Roh-Phloionsäure der Fraktion D wurden so 7 g reine Phloionsäure vom F. P. 121° erhalten. Aus Fraktion F wurden 1,7 g reine Phloionsäure gewonnen, sodass die Gesamtmenge 8,7 g = 1,7% vom Rohkork = 3,9% des Fettsäuregemisches betrug.

Die Analyse dieser Säure bestätigte die von Rosenthal[2]) aufgestellte Bruttoformel $C_{20}H_{40}O_8$, im Gegensatz zu Scurti und Tommasi[3]), die der Phloionsäure die Formel $C_{25}H_{46}O_6$ zu erteilen, und zu Gilson[1]), der ihr die Formel $C_{11}H_{23}O_4$ gibt. Zur Entscheidung der Frage, ob die Phloionsäure, wie es Scurti und Tommasi annehmen, eine Tricarbonsäure sei, wurde der Methylester dargestellt.

Es wurden 3 g in Methanol gelöst, mit trockenem Chlorwasserstoff behandelt und über Nacht stehen gelassen. Am andern Tage wurde durch vorsichtiges Verdünnen mit Wasser der gebildete Methylester ausgefällt und aus 80%igem Alkohol wiederholt umkristallisiert. Er wurde so in feinen, verfilzten, farblosen Nadeln vom F. P. 76—78° erhalten.

Die Analyse zeigt, dass die Phloionsäure eine Tetraoxymonocarbonsäure sein muss, da nur eine Methylgruppe bei der Veresterung eingetreten ist, wie noch besonders die Methoxylbestimmung zeigt.

17,515 mg Substanz gaben 41,085 mg CO_2 und 16,441 mg H_2O.

---

[1]) E. Gilson l. c.
[2]) G. Rosenthal l. c.
[3]) Scurti und Tommasi l. c.

$C_{20}H_{40}O_6$ Ber.: C 63.8 ; H 10,6 %
(Phloionsäure) Gef.: C 63,98 ; H 10,50 %

11,236 mg Substanz gaben 26,626 mg CO_2 und 19,610 mg H_2O. 9,821 mg Substanz gaben 5,800 mg Ag J

$C_{21}H_{42}O_6$ Ber.: C 64,6 ; H 10,8 ; CH_3 3,85 %
(Phloinsäure-methylester) Gef.: C 64,63 ; H 10,56 ; CH_3 3,78 %

Da die Angaben der verschiedenen Autoren über die Bruttoformel der Phloionsäure so stark von einander abweichen, bestand eine, wenn auch geringe Möglichkeit, dass die Phloionsäure ein durch Kristallisation nicht trennbares Gemisch von Fettsäuren sei. Um diese Frage zu entscheiden, wurde der reine Methylester mit alkoholischer Kalilauge verseift, und daraus die Phloionsäure zurückgewonnen. Da die so erhaltene Säure den unveränderten F. P. von 121° zeigt, ist diese Möglichkeit ausgeschlossen.

Suberolsäure.

Diese Säure stellt eine weissliche, salbenartige Masse vom F. P. 28—29° dar. Ihre Jodzahl von 49,4 weist auf den ungesättigten Charakter und hohes Molekulargewicht hin.

14,372 mg Substanz gaben 37,001 mg CO_2 und 14,582 mg H_2O.
$C_{26}H_{50}O_5$ (442,4) Ber.: C 70,52 ; H 11,39%
Gef.: C 70,21 ; H 11,36%

Mit dieser erhaltenen Formel, die eine Jodzahl 57,4 verlangt, steht die gefundene Jodzahl 49,4 gut im Einklang.

Da sich diese Säure durch Umkristallisieren nicht reinigen liess, wurde versucht, sie durch katalytische Hydrierung in eine Säure mit höherem Schmelzpunkt überzuführen.

Hydro-suberolsäure.

Circa 9 g Suberolsäure, als Natriumsalz in 100 cm^3 Wasser gelöst, wurden mit 0,1 g kolloidalem Palladium[1]) in ein U-Rohr gebracht, dessen einer Schenkel erweitert und mit einem Rührwerk versehen war. Während mehrerer Tage wurde Wasserstoff durchgeleitet, doch war die Wasserstoffaufnahme gering. Die Säure wurde daher zurückgewonnen, und die Hydrierung mit Palladium versucht, das auf Kieselgur ausgefällt war.[2]) Die Suberolsäure wurde in Alkohol gelöst und nach Zugabe von 1 g 5%igem Palladium-Kieselgur-Karalysator in einer Schüttelente hydriert. Da sich die hydrierte Säure auf dem Katalysator niederschlug, musste von letzterem von Zeit zu Zeit neue Mengen zugesetzt, und die Schüttelente in einem Wasserbade von 50° bewegt werden.

In einem andern Vorsuche wurde festgestellt, dass 0,5 g Suberolsäure 24 cm^3 H_2 (0°, 760 mm) verbrauchten. Diese Menge korrespondiert gut mit der Jodzahl, indem sich für die angenommene Bruttoformel der Suberolsäure unter Annahme einer Doppelbildung ein Verbrauch von 25 cm^3 H_2 berechnet.

Nach tagelangem Schütteln wurde die alkoholische Lösung der Säure heiss abfiltriert und eingedampft. Der feste Rück-

[1]) Skita, A. 427, 268 (1922). 431, 1 (1923)
[2]) Paal, B. 37, 126 (1904)

stand wurde in Alkohol gelöst. Nach längerm Stehen schied sich daraus die hydrierte Säure in weisser, kristalliner Form vom F. P. von 76—78° ab. Dieses Produkt wurde aus verschiedenen Lösungsmitteln umkristallisiert. Am besten eignet sich Chloroform, und es zeigte sich, dass die Substanz noch nicht ganz rein war. Nach 10maligem Umkristallisieren aus Chloroform wurde die Hydro-suberolsäure in farblosen, feinen Nadeln vom konstanten F. P. 96—98° erhalten.

10,826 mg Substanz gaben 27,899 mg CO_2 und 11,392 mg H_2O.
$C_{26}H_{52}O_5$ (444,4) Ber.: C 70,21 ; H 11,80%
Gef.: C 70,28 ; H 11,77%

Hydro-suberolsäure-methylester

0,5 Hydrosuberolsäure wurden in 50 cm^3 Methanol gelöst, in die Lösung trockener Chlorwasserstoff eingeleitet und über Nacht stehen gelassen. Nun wurde durch vorsichtige Zugabe von Wasser der gebildete Ester ausgefällt und aus 70%igem Methanol umkristallisiert. Ich erhielt so farblose, zu Plättchen verfilzte Nadeln, die bei 72—73° schmelzen.

13,210 mg Substanz gaben 34,298 mg CO_2 und 14,390 mg H_2O.
10,888 mg Substanz gaben 5,980 mg Ag J.
$C_{27}H_{54}O_5$ (458,4) Ber.: C 70,68 ; H 11,88 ; CH_3 3,28%
Gef : C 70,81 ; H 12,19 ; CH_3 3,51%

Da Bromlösung von der Hydrosuberolsäure nicht entfärbt wird, enthält die Suberolsäure nur eine Doppelbindung. Aus den Analysen ergibt sich, dass die Suberolsäure eine Monocarbonsäure mit einer Doppelbindung und drei Hydroxylgruppen ist. Ueber die Lage der Doppelbindung und der Hydroxylgruppen lassen sich vorläufig keine Angaben machen, nur scheint sie keine Doppelbindung in α- Stellung zur Carboxylgruppe zu haben, da sie sich nicht durch Natriumamalgam reduzieren lässt.

Suberinsäure.

Die als Hauptanteil der flüssigen Korkfettsäuren erhaltene Suberinsäure stellt eine bei Zimmertemperatur halbfeste, gelbliche Masse von syrupartiger Konsistenz dar.

Da ausser über die schon beschriebenen Alkalisalze eine Reinigungsmöglichkeit über andere feste Salze oder Ester nicht bestand, so wurde versucht, sie durch Hydrierung, wie dies erfolgreich bei der Suberolsäure durchgeführt wurde, in die feste Hydro-suberinsäure zu verwandeln. Doch zeigte es sich, dass sie sich nicht hydrieren liess, was darauf zurückzuführen ist, dass sie durch die Behandlung mit zahlreichen organischen Lösungsmitteln Katalysatorgifte aufgenommen hatte, die sich trotz verschiedener Versuche, die zu beseitigen, nicht entfernen liessen. Ein Reduktionsversuch mit Natriumamalgam verlief ebenfalls erfolglos, sodass für die Suberinsäure wohl derselbe Schluss zu ziehen ist wie für die Suberolsäure, nämlich, dass sie keine Doppelbindung in α- Stellung zur Carboxylgruppe besitzt. Die Auswertung der Analyse ergibt auf $C_{26}H_{48}O_6$ gut stimmende Werte, die aussagen würden, dass man es in der Suberinsäure mit einer doppelt ungesättigten Säure zu tun hat. Sie scheint sich von der Suberolsäure nur durch den Mehrgehalt einer Doppelbindung zu unterscheiden.

0.2972 g Substanz gaben 0,7454 g CO_2 und 0,2760 g H_2O.
$C_{26}H_{48}O_6$ Ber.: C 68,36 ; H 10,60%
Gef.: C 68,40 ; H 10,39%

Uebersicht über das verschiedene Verhalten der Korkfettsäuren und ihrer Alkalisalze gegen Lösungsmittel.

In	Tetrachlorkohlenstoff	Chloroform	Benzol	Aether	Alkohol	Wasser
Phellonsäure	schw. l.	schw. l.	schw. l.	schw. l.	l. l.	u. l.
Phloionsäure	schw. l.	schw. l.	schw. l.	schw. l.	l. l.	in der Hitze l.
Suberinsäure	schw. l.	l.	schw. l.	l.	l. l.	u. l.
Suberolsäure	l.	l.	l.	l.	l. l.	u. l.

In	Alkohol	Kalilauge bis zur Konzentration von maximal	Wasser
Kaliumsalz der Phellonsäure	schw. l.	5% l.	schw. l.
Kaliumsalz der Phloionsäure	l.	25% l.	l. l.
Kaliumsalz der Suberinsäure	l. l.	25% l.	l. l.
Kaliumsalz der Suberolsäure	l.	10% l.	l. l.

l. = löslich, l. l. = leichtlöslich, schw. l. = schwerlöslich, u. l. = unlöslich

Zusammenfassung.

Aus den vorliegenden Versuchen geht hervor, dass das Suberin ein viel komplizierteres Gebilde ist, als bisher angenommen wurde, und dass es nicht nur aus den drei Säuren: Phellon-, Phloion-, und Suberinsäure bestehen kann. Diese Anschauungen konnten nur bestehen, weil die in der Korkchemie bisher angewandten Methoden völlig unzureichend waren, um die vielen Schwierigkeiten bei der Trennung der Korkfettsäuren zu überwinden. Neben den Verunreinigungen, die kaum zu entfernen sind, führen diese Untersuchungen in das noch fast unerforschte Gebiet der hochmolekularen, ungesättigten Oxyfettsäuren, in dem die allgemeinen Arbeitsmethoden der Fettchemie nur sehr beschränkter Anwendung fähig sind. Nachdem nun der Trennungsgang der Korkfettsäuren, der die erfolgreichen Möglichkeiten bei der Behandlung solcher Fettgemische zeigt, ausgearbeitet ist, werden sich diese Säuren bei genügendem Ausgangsmaterial auch in ihrer Konstitution festlegen lassen. Ueber ihre Natur können jetzt schon folgende Angaben gemacht werden:

Neben den schon lange bekannten, gesättigten Fettsäuren, Phellon- und Phloionsäure, enthält das Suberin hauptsächlich ungesättigte Fettsäuren. Die Entmischungsoperationen haben die bisher als Suberinsäure betrachtete, ungesättigte, halbfeste Fettsäure in mindestens drei Fraktionen zerlegen lassen, von denen die Hauptfraktion Suberinsäure genannt bleiben soll, und neben der die Suberol- und Phloinolsäure festgestellt wurden. Es ist aber anzunehmen, dass in den Rest- und Mischfraktionen noch weitere ungesättigte Fettsäuren enthalten sind. Die Einreihung der von mir Harzsäuren genannten Substanzen in das Fettsäuregebiet muss weitern Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Das quantitative Verhältnis der einzelnen Korkfettsäuren im Suberin lässt sich vorläufig nicht bestimmen, dagegen für die gesättigten Fettsäuren, wonach die Phellonsäure 15,5 % des Suberins, bzw. 7,6 % des Rohkorkes, Phloionsäure 3,9 % des Suberins, bzw. 1,6 % des Rohkorkes ausmacht.

Ueber die Konstitution der ungesättigten Fettsäuren lässt sich bisher so viel sagen, das sie sämtlich Oxysäuren sind. Die Anzahl der Doppelbindungen konnte nur bei einer, bei der Suberolsäure, festgestellt werden. Die Lage der Doppelbindung zur Carboxylgruppe spricht weder bei der Suberol- noch bei der Suberinsäure für die α-Stellung, da beide sich nicht durch Natriumamalgam reduzieren lassen. Jedenfalls gehört der Hauptteil der ungesättigten Korkfettsäuren, die Suberol- und die Suberinsäure, ebenso wie die gesättigten, die Phellon- und die Phloionsäure, einer C—Reihe an, die weit über dem der Fettsäuren der Reservefette der Pflanzen liegt. Dass diese Fettsäuren viel höher molekular als die ähnlichen Fettsäuren der C_{18} — Reihe, z. B. Ricinolsäure sind, zeigt auch die Tatsache, dass sich ihre Methylester nicht im Hochvakuum destillieren lassen.

Stellt man diese Ergebnisse mit den Untersuchungen von Legg und Wheeler[1]) über das Cutin der Agaven in Parallele, so zeigt es sich, dass Suberin und Cutin chemisch sehr nahe verwandt sind. Der Hauptunterschied besteht darin, dass das Suberin einen hohen Prozentsatz an gesättigten Oxyfettsäuren aufweist, während im Cutin die Phellonsäure gar nicht und die Phloionsäure nur in geringer Menge gefunden wurden.[2])

Schon Fourcroy[3]) hat die Vermutung ausgesprochen, „dass Kork nichts anderes als jene Substanz zu sein scheine, die alle pflanzlichen Gewebe bedeckt, nur in verdickter, kondensierter und angehäufter Form."

---

[1]) V. H. Legg und R. V. Wheeler, Journal of the chemic. Soc. 1412 Vol. **127** (1925)

[2]) Legg und Wheeler glaubten ihrer Säure, die ganz die Eigenschaften der Phloionsäuren aufweist, nur 19 C — Atome zuteilen zu müssen. Ich vermute, dass sie verunreinigte Phloionsäure in den Händen gehabt haben. Ferner isolierten sie eine Säure, die Cutinsäure, der sie die Formel $C_{26}H_{50}O_6$ zu erteilten, die mit der Suberolsäure isomer oder identisch sein dürfte und ausserdem die Cutininsäure $C_{19}H_{22}O_3$, die nach ihren Eigenschaften mit der Suberinsäure nahe verwandt zu schein scheint, wobei aber die verdoppelte Bruttoformel grössere Wahrscheinlichkeit haben dürfte.

[3]) Fourcroy, Système des connaissances chimiques, tome VIII (1801).

Diese Uebereinstimmung von Kork und Cuticula macht die v. Schmidt'sche Anschauung[1]), der Kork entstehe erst nachträglich durch Umwandlung und Zersetzung von Fettsäureglyzeriden, die in der jungen Eiche enthalten seien, höchst unwahrscheinlich. Vielmehr ist anzunehmen, dass die zum Aufbau des Suberins und Cutins benötigten Fettsäuren direkt von der Pflanze gebildet werden.

Das Suberin, der kennzeichnende Bestandteil der verkorkten Zellmembran, hat jedenfalls komplizierteren Aufbau, als man bisher anzunehmen pflegte, da an diesem mindestens fünf Fettsäuren beteiligt sind, die hochmolekular sind.

[1]) M. v. Schmidt, l. c.

Curriculum vitae.

Geboren am 29. August 1901 in Herisau, besuchte ich dort die Primarschule und die ersten zwei Klassen der Realschule. Nach einer Aufnahmeprüfung in die dritte Klasse des Realgymnasiums der Kantonschule in St. Gallen, bestand ich dort m Frühjahr 1921 die Maturität. Im folgenden Sommer besuchte ich die Handelshochschule in St. Gallen und begann im Wintersemester an der Universität Bern das Studium der Chemie, das ich nach mehreren längern Militärdiensten, mit vorliegender Arbeit beendete.